



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

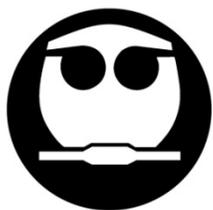
---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**'Preparación de nanopartículas del tipo *core-shell*  
hechas a base de ZnO y SiO<sub>2</sub> desagregado'**

**TESIS  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA  
VÍCTOR FABIÁN RUIZ RUIZ**



**MÉXICO, D.F.**

**2011**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO:**

<b>PRESIDENTE:</b>	Dr. Anatoli Iatsimirski
<b>VOCAL:</b>	Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez
<b>SECRETARIO:</b>	Dr. David Díaz
<b>1er SUPLENTE:</b>	Dra. Erika Martin Arrieta
<b>2do SUPLENTE:</b>	M.en C. Margarita Chávez Martínez.

El presente trabajo fue desarrollado en el Laboratorio 213 de la División de Estudios de Posgrado, en el Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Edificio B, de la Facultad de Química, UNAM.

---

Dr. David Díaz

**Asesor**

---

Víctor Fabián Ruiz Ruiz.

**Sustentante**

# AGRADECIMIENTOS

Expreso el más sincero agradecimiento a mi asesor, el Dr. David Díaz por las oportunidades que me ha brindado, el apoyo, su enorme paciencia y sobre todo la invaluable formación que en todo este tiempo me ha ofrecido.

Agradezco también a mis compañeros del laboratorio 213, quienes me ayudaron y estuvieron presentes siempre cuando los necesité, sobre todo gracias a Inti por resolver pacientemente mis dudas; y en especial a Donají quien siempre me brindo su ayuda, conocimientos, consejos, pero sobre todo su amistad en estos años.

Me gustaría agradecer en especial al Dr. José Fripiat y a la Dra. Graciela Pacheco Malagón por su ayuda y consejos en la elaboración del presente trabajo.

Deseo agradecer el apoyo de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química. También agradezco al grupo del Dr. Edilso Reguera por la ayuda con la medición de difracción de rayos X. A la Dra. Patricia Santiago y a Luis Rendón por su gran ayuda con la microscopía electrónica. Al Dr. Roberto Sato por las facilidades brindadas en la medición de espectroscopía Raman. A la Dra. América Vázquez por su ayuda con la medición de fluorescencia. Al Dr. Baldomero Gómez por su ayuda con la medición de espectroscopía IR y a la Dra. Norah Barba por su apoyo en la medición de espectroscopía de absorción por reflectancia difusa.

Agradezco el apoyo recibido por el Programa Nacional de Becas para la Educación Superior por la beca otorgada para realizar mis estudios de licenciatura y titulación. De igual forma agradezco el apoyo del Subprograma 127 'Formación básica en investigación' de la Facultad de Química.

También quiero expresar un profundo agradecimiento a la Dra. Pilar Ortega quien siempre estuvo dispuesta a resolver mis dudas, quien me escuchó y apoyó incondicionalmente y me ofreció más que una tutoría, su invaluable amistad.

Deseo agradecer el enorme apoyo que me ha brindado mi familia, mis padres y hermanos, quienes siempre me han apoyado, sobre todo durante mi carrera, haciendo siempre el mejor esfuerzo para ayudarme a cumplir con esta meta.

De igual manera quiero agradecer el apoyo de todos los amigos que han aparecido a lo largo de este camino: Mis grandes amigos Lety y Jovani, gracias por su amistad y estar a mi lado todo este tiempo. Al coro formado por Maru, Diana, Araceli y Faby muchas gracias por su apoyo. Gracias también a Miriam, Melina, Andrea, Abel y Asgard quienes me han dado inolvidables momentos, con quienes he compartido clases, alegrías, preocupaciones, risas y lágrimas. Y por supuesto muchas gracias a Gabriel, muchas gracias por tu apoyo y paciencia.

Finalmente pero no menos importante les agradezco también a los profesores del Jurado por sus observaciones y el tiempo que le dedicaron a este trabajo. A mis profesores por su dedicación y por la formación que me dieron, por ello mismo agradezco a la Facultad de Química y a la UNAM, pero sobre todo a todos aquellos que aportan para hacerla posible.

A todos ustedes  
Ευχαριστώ πολύ!

A mis padres Dina y Hernán,  
y a mis hermanos Diana y Alberto.

---

# ÍNDICE

	<b>Página</b>
<b>Abreviaturas</b> .....	1
<b>Introducción</b> .....	2
<b>1 Antecedentes</b> .....	4
1.1 Nanopartículas .....	4
1.2 Semiconductores y teoría de bandas .....	6
1.3 Coloides .....	8
1.4 Zinc .....	10
1.5 Óxido de zinc .....	11
1.5.1 Propiedades físicas .....	12
1.5.2 Propiedades químicas .....	12
1.5.3 Usos y aplicaciones .....	13
1.5.4 ZnO nanoestructurado .....	14
1.5.5 Métodos de síntesis de NPs de ZnO .....	14
1.6 Nanopartículas del tipo <i>core-shell</i> .....	16
1.7 Sílices .....	17
1.8 Etilenglicol .....	20
1.9 Glicerina .....	20
<b>2 Planteamiento y Objetivos</b> .....	22
<b>3 Parte Experimental</b> .....	24
3.1 Material de vidrio .....	24
3.2 Equipos .....	24
3.3 Reactivos .....	25
3.4 Metodología aplicada .....	25
3.4.1 Desagregación del SiO <sub>2</sub> .....	25
3.4.2 Síntesis de nanopartículas de ZnO .....	26
3.4.3 Interacción de NPs de ZnO y SiO <sub>2</sub> desagregado .....	27
<b>4 Discusión de Resultados</b> .....	28
4.1 Desagregación del SiO <sub>2</sub> .....	28

---

---

4.2 Síntesis de nanopartículas de ZnO	.....	32
4.3 Interacción de NPs de ZnO y SiO <sub>2</sub> desagregado	.....	44
<b>5 Conclusiones</b>	.....	54
<b>6 Referencias</b>	.....	56
<b>7 Anexos</b>	.....	60

---

## ABREVIATURAS

Å	Angstrom ( $10^{-10}$ m)
$C_p$	Capacidad calorífica
DMSO	Dimetil sulfóxido
<i>EDS</i>	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X
EG	Etilenglicol
<i>Eg</i>	Energía de brecha de banda
EtOH	Etanol
$e_d$	Incertidumbre asociada al tamaño de partícula
<i>eV</i>	Electron-Volts
FFT	Transformada Rápida de Fourier
GL	Glicerina
<i>H</i>	Constante de Plank ( $6.62608 \times 10^{-34}$ J·s)
<i>HR-TEM</i>	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
IR	Infrarrojo
M	Masa molar
NCs	Nanocristales
Nm	Nanómetro ( $10^{-9}$ m)
NPs	Nanopartículas
OAc	Ion acetato ( $H_3C-COO^-$ )
Q.P.	Químicamente Puro
<i>SEM</i>	Microscopía electrónica de barrido
$T_e$	Temperatura de ebullición
<i>TEM</i>	Microscopía electrónica de transmisión
TEOS	Tetraetilortosilicato
$T_f$	Temperatura de fusión
Ton	Tonelada ( $10^3$ kg)
u.a.	Unidades arbitrarias
UV-vis	Ultravioleta – visible
$\Delta H_f^0$	Entalpía de formación
$\epsilon$	Constante dieléctrica
$\eta$	Índice de refracción
$\lambda$	Longitud de onda
$\lambda_{ext}$	Longitud de onda de excitación
$\mu$	Viscosidad
$\mu$	Momento dipolo
$\mu m$	Micrómetro ( $10^{-6}$ m)
$\bar{\nu}$	Número de onda
$\nu$	Frecuencia
$\rho$	Densidad
$\sigma$	Conductividad eléctrica
$\chi_P$	Electronegatividad de Pauling

## INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se realizó la síntesis y caracterización de nanopartículas tipo núcleo-coraza (*core-shell*) a partir de ZnO y SiO<sub>2</sub> desagregado (ZnO@(-OSiOH)<sub>n</sub>). Este tipo de nanopartículas son estructuras que consisten en nanocristales (NCs) inorgánicos recubiertos por una capa de algún compuesto orgánico, inorgánico o bien, un polímero <sup>[1]</sup>.

Actualmente México ocupa el 7<sup>o</sup> lugar mundial en producción de zinc <sup>[2,3]</sup>, esto quiere decir que es un elemento abundante en nuestro país y por ende estamos convencidos que podemos ayudar a proporcionar valor agregado significativo a este material mexicano estratégico. Por su parte una de las propiedades más destacables del ZnO es que fluoresce bajo la luz UV <sup>[4]</sup>, al igual que el óxido de silicio; la idea de este trabajo es sintetizar un nuevo material nanoestructurado que aproveche y acople esta propiedad presente en ambos materiales, en otras palabras se buscó incrementar, o por lo menos modificar, las propiedades fluorescentes de los nanocúmulos de óxido de zinc.

Es conveniente mencionar también, que en la actualidad se sintetizan ya este tipo de nanoestructuras núcleo-coraza, sin embargo, en todos los casos la principal fuente de SiO<sub>2</sub> que se emplea son alcóxidos de silicio, uno de los más utilizados es el TEOS (tetraetilortosilicato) <sup>[5-7]</sup>, tienen como principales desventajas, el alto costo que representa usarlos como materia prima, sobre todo si se pretendiera hacer la síntesis a mayor escala; su sensibilidad a la humedad del medio. Sin mencionar que únicamente hay dos empresas en el Mundo que fabrican estos alcóxidos de silicio y lamentablemente no son mexicanas.

Por lo anterior, en este trabajo de tesis se propone un método fácil, sencillo, que evita el uso de alcóxidos, mediante un procedimiento simple, con reactivos químicos económicos y compatibles con el medio ambiente, que además no requiere equipamientos costosos para la síntesis de NPs de ZnO@(-OSiOH)<sub>n</sub> con sus potenciales aplicaciones en fotónica, catálisis, liberación controlada de fármacos, así como en pruebas rápidas y certeras para hacer diagnósticos clínicos que involucren materiales biocompatibles <sup>[8]</sup>.

Posterior a la síntesis se realizó una amplia caracterización mediante el uso de distintas técnicas tales como: espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-vis (incluida la técnica de reflectancia difusa para muestras en polvo), espectroscopía de emisión, espectroscopía de absorción en IR, espectroscopía Raman, difracción de rayos X, para polvos, espectroscopía de dispersión de energía de rayos X y también las microscopías electrónicas (TEM y HR-TEM).

El presente trabajo se encuentra estructurado en capítulos. En el primer capítulo se presentan los antecedentes acorde con nuestro objeto de estudio, para ello se resumen las propiedades del ZnO así como del SiO<sub>2</sub>; también se habla sobre las propiedades de las nanopartículas y sus métodos de síntesis, las nanopartículas del tipo núcleo-coraza y finalmente las propiedades de los disolventes utilizados.

En el segundo capítulo se encuentra el planteamiento del problema, los objetivos logrados en el trabajo, así como la hipótesis del mismo.

Por otra parte el capítulo tercero describe la metodología experimental empleada para la síntesis de las NPs, así como el material, equipo empleado para la síntesis, y también se ha incluido una breve descripción de los equipos utilizados para la caracterización de nuestros materiales obtenidos.

En el cuarto capítulo se resumen y discuten los resultados obtenidos, éstos se encuentran organizados para cada material por separado y finalmente se muestran los resultados de la interacción que da como resultado la formación de los nanocompuestos ZnO@(-OSiOH)<sub>n</sub>.

En el quinto capítulo se presentan las conclusiones derivadas de este trabajo así como las perspectivas propuestas; posteriormente aparece un apartado con las referencias citadas en el trabajo.

Finalmente, en la última parte se encuentran los anexos a este trabajo con una reseña sobre las técnicas empleadas en la caracterización.

# 1. ANTECEDENTES

## 1.1 Nanopartículas

Actualmente se emplea el término nanopartículas (NPs) para denominar a las partículas de tamaño cuántico o partículas ultrafinas, constituidas esencialmente por átomos arreglados en cúmulos de diversos tamaños y formas, cuyos diámetros están entre 1 y 100 nm, dimensiones que son mayores a las de un átomo o una molécula, pero menores que la longitud de onda de la luz visible. Además esta disminución de tamaño implica un cambio drástico en las propiedades físicas y químicas, resultado del confinamiento electrónico.

La Nanociencia se dedica al estudio de las propiedades de objetos y fenómenos a escala nanométrica. Esto quiere decir que el término Nanociencia, no implica una aplicación, pero sí el estudio científico de las propiedades del mundo nanométrico. Por otra parte el término nanotecnología, se refiere a las estructuras, propiedades y procesos de los materiales nanométricos <sup>[9]</sup>.

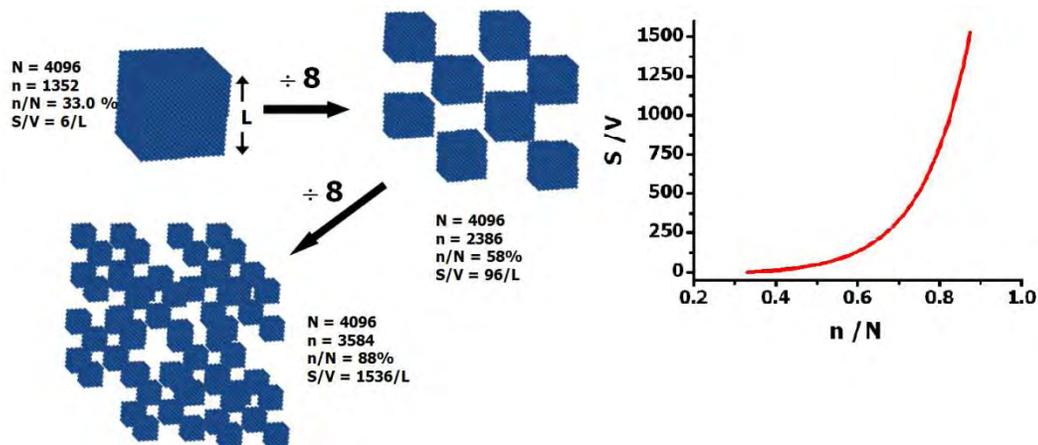
Una magnitud importante, para comprender a los sistemas nanoestructurados es la relación superficie/volumen (S/V), también conocida como superficie específica de un material. En estos sistemas hay aproximadamente tantas moléculas en la superficie como en el interior de la partícula, por lo tanto, la naturaleza de la superficie, así como el tamaño de la partícula son altamente responsables de las propiedades fisicoquímicas de la partícula. Tenemos entonces que las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas dependen en general de numerosos parámetros, como son:

- a) La composición química de las partículas y su estructura.
- b) Su tamaño (en el intervalo de 1-100 nm).
- c) Su distribución de tamaños.
- d) Su forma y,
- e) Su interacción con el medio que las rodea.

Algo que llama la atención de las nanopartículas es la diferencia de sus propiedades con respecto a las de los materiales macrocristalinos de la misma composición química. La tendencia general es que las nanopartículas se comportan de forma intermedia entre los sistemas con estados electrónicos discretos (átomos o moléculas) y los sistemas con estados electrónicos continuos (macrocristales).

Una de las razones de éste comportamiento es su relación  $S/V$ , que, al ser muy grande, tienen confinados sus electrones más externos en un volumen limitado, lo que provoca un gran desdoblamiento de las bandas de valencia y conducción, que a su vez, produce un conjunto discreto de niveles energéticos.

A medida que las partículas de un material disminuyen sus dimensiones, la relación  $S/V$  crece exponencialmente (Figura 1.1), reflejando la importancia que tienen los estados superficiales respecto al volumen de la muestra. Los átomos que se encuentran en la superficie exhiben valencias insaturadas conocidas también como enlaces colgantes, lo que hace a la superficie de estos materiales altamente reactiva.



**Figura 1.1.** Esquema que muestra el aumento de la relación  $S/V$  al disminuir el tamaño de partícula en función de  $L$  que es la longitud de la arista del cubo unitario, donde  $N$  es el número total de átomos,  $n$  es el número de átomos en la superficie.

La tendencia mostrada en la Figura 1.1 explica claramente la gran importancia que adquieren los fenómenos de superficie en materiales con dimensiones nanométricas, al punto que, por debajo de determinado tamaño la mayor parte de los átomos que conforman el

nanocristal (NC) se encuentran en la superficie y por lo tanto pueden dominar las propiedades del mismo.

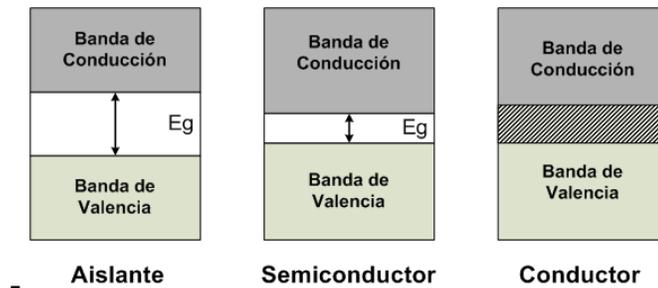
El efecto de la disminución del tamaño de partícula se refleja en:

- Desplazamiento de los máximos de las bandas en los espectros electrónicos de absorción y emisión hacia regiones de mayor energía.
- Propiedades catalíticas superiores (Relación S/V).
- Aumento de los potenciales de reducción ( $E^{\circ}$ ) con respecto al material en su forma macrocristalina.
- Aumento de la capacidad calorífica ( $C_p$ ) en comparación con el material en su forma macrocristalina.
- Aumento de la solubilidad.

## 1.2 Semiconductores y Teoría de Bandas

Los materiales macrocristalinos pueden clasificarse según sus propiedades de conducción en aislantes, semiconductores y conductores. Las propiedades de conducción del calor y la electricidad son explicadas a través de la teoría de orbitales moleculares (TOM), en donde es necesario aplicar los conocimientos de la mecánica cuántica para comprenderlas, empleando la teoría de bandas, la cual establece que los electrones deslocalizados se mueven con libertad a través de bandas que han sido formadas por el traslape de los orbitales moleculares.

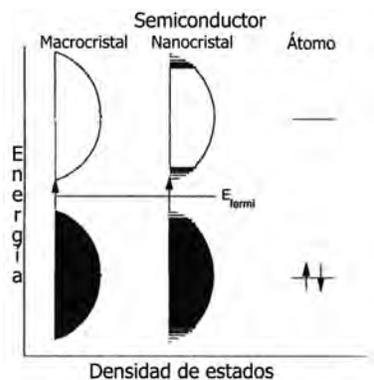
En particular los semiconductores son materiales que en condiciones normales de temperatura no conducen la corriente eléctrica, pero si lo hacen a temperaturas elevadas o cuando se combinan con una pequeña cantidad de algunos otros elementos, el silicio y el germanio, son especialmente útiles para este propósito. La diferencia energética entre las bandas llenas y las bandas vacías en estos sólidos es mucho menor que en el caso de los aislantes (figura 1.2).



**Figura 1.2.** Representación esquemática de acuerdo a la teoría de bandas para los materiales aislantes, semiconductores y conductores.

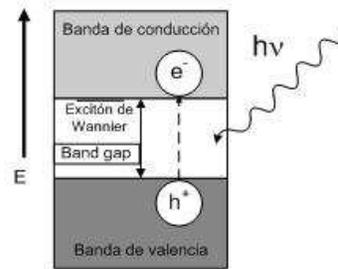
Si se suministra la energía necesaria para excitar electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, el sólido se convierte en un conductor. En los metales sucede lo contrario en donde su capacidad para conducir la electricidad disminuye al aumentar la temperatura, ya que, a mayores temperaturas, se acentúa la vibración de los átomos y esto tiende a romper el flujo de electrones.

El traslape de orbitales atómicos en el cristal permiten la formación de un continuo de niveles electrónicos de energía, las bandas de energía (figura 1.3).



**Figura 1.3.** Diagrama comparativo de las densidades de estados electrónicos para semiconductores macro y nanocristalinos.

Un esquema típico de energía de un semiconductor es mostrado en la figura 1.4. La banda de valencia se considera completamente llena, ya que la banda de conducción está vacía. La diferencia de energía entre las bandas de valencia y conducción es llamada brecha de energías prohibidas. Un electrón ( $e^-$ ) puede ser excitado de la banda de valencia a la banda de conducción por la absorción de un cuanto de luz. Una carga positiva o hueco ( $h^+$ ) se genera en la banda de valencia. El par hueco-electrón es conocido como excitón de Wannier <sup>[10,11]</sup>.



**Figura 1.4.** Esquema de energía para un semiconductor intrínseco.

### 1.3 Coloides

Un sistema físico en el que una sustancia está distribuida (llamada fase dispersa) por completo en el seno de otra (fase continua) se define como una dispersión. En una disolución, el material disperso tiene un tamaño comparable con las moléculas de la fase continua, sin embargo otros sistemas donde el tamaño del material disperso es significativamente más grande que las moléculas de la fase continua, se define como coloide <sup>[12]</sup>.

Debido a su capacidad de exhibir el efecto Tyndall (dispersión de la luz) y a su aparentemente nula presión osmótica, estas partículas suspendidas se pensaban como moléculas mucho más grandes que las moléculas sencillas ( $H_2O$ ,  $MeOH$ , Benceno o sales como  $NaCl$ ). Por lo que entonces se suponían como agregados de partículas pequeñas, unidas formando una especie de estado amorfo diferente a los estados cristalinos comunes como sustancias simples. Hoy sabemos que muchos de estos supuestos agregados son de hecho moléculas de gran masa molecular, los límites de tamaños son difíciles de delimitar, pero si las partículas dispersadas se encuentran entre  $1\mu m$  y  $1nm$ , podemos decir que se habla de un coloide <sup>[13]</sup>.

Los diferentes tipos de sistemas dispersos son clasificados de acuerdo a la naturaleza de la fase dispersa y la fase continua (Tabla 1.1).

**Tabla 1.1.** Nombres descriptivos para los sistemas dispersos<sup>[14]</sup>.

Fase Continua	Fase Dispersa	Nombre
Sólido	Sólido Líquido Gas	Aleaciones Geles Espumas sólidas
Líquido	Sólido Líquido Gas	Suspensión Emulsión Espuma
Gas	Sólido Líquido	Aerosol sólido Aerosol líquido

Tradicionalmente se reconocen dos subdivisiones de los coloides:

- Coloides liofílicos (del gr. *λύτης*, disolvente y *φίλος*, afín) en éstos la fase dispersa es afín a la fase continua (si ésta es agua se emplea el término hidrofílico), también son llamados geles.
- Coloides liofóbos (del gr. *λύτης*, disolvente y *φόβος*, temor) o aquellos en los que la fase dispersa repele a la fase continua, también llamados soles.

En el caso de los sistemas liofílicos, las partículas pasan espontáneamente a la disolución y en este caso forman una disolución verdadera donde las partículas pueden ser agregados de iones o moléculas de tamaño necesario para considerarse dentro de la categoría coloidal ( $\geq 100$  nm). Su estabilidad es consecuencia de las interacciones fase continua-fase dispersa.

Se dice que un coloide es estable cuando en el tiempo conserva idénticas sus condiciones, es decir, que las partículas no tiendan a precipitarse y que su reparto en el disolvente sea estáticamente equivalente.

## 1.4 Zinc

El Zinc se ubica en el grupo 12 (II B) de la tabla periódica de los elementos, es un metal litófilo y calcófilo. Aunque el grupo del zinc pertenece a los metales de transición, en realidad la

química de los elementos de esta familia es considerablemente diferente, tienen orbitales *d* llenos en todos sus compuestos, por lo que pueden considerarse como elementos representativos. De hecho existen similitudes importantes entre los elementos del grupo 12 y el grupo 2. Y en el caso particular del Zn, químicamente se asemeja al Mg.

Los enlaces en los compuestos de zinc tienden a ser covalentes, como en el caso del sulfuro (ZnS) y el óxido (ZnO); el enlace se vuelve de carácter más iónico cuando se enlaza a elementos más electronegativos como en el cloro <sup>[15]</sup>.

El zinc ostenta el número 24 en orden de abundancia en la corteza terrestre y generalmente se encuentra en la naturaleza como sulfuros (blenda), pero también existen cantidades significativas como óxido (cincita), carbonato (calamina) y silicato (hemimorfita).

El Zn se emplea como revestimiento contra la corrosión o galvanizado para aceros, así como componente para diversas aleaciones como en el latón. En el organismo del ser humano, el zinc juega un papel muy importante ya que forma parte de algunas metaloenzimas, se estima que este elemento a nivel traza es un modulador de la respuesta inmune <sup>[16]</sup>, se considera un elemento inocuo a la salud y al medio ambiente. Además sus compuestos no son tóxicos.

Actualmente, México ocupa el 7º lugar mundial en producción de zinc, con alrededor del 3.6% de la producción mundial, (alrededor de 489,766 ton). Los principales estados productores de zinc son Zacatecas y Chihuahua (figura 1.5) que en conjunto suman alrededor del 68% de la producción nacional de este metal <sup>[2]</sup>.

En 2009 la producción nacional minera de zinc disminuyó en 2.2% con respecto 2008, alcanzando sólo un total de Alrededor de 485 mil toneladas, principalmente por la caída en la producción de 9.4% en Zacatecas <sup>[3]</sup>.

**Tabla 1.2.** Producción Nacional de Zn, por entidad federativa.

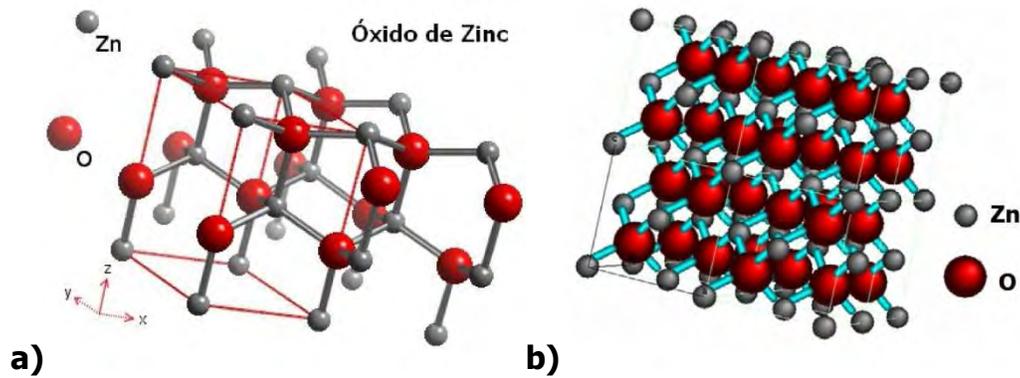
<b>País</b>	<b>Producción</b>	<b>Participación</b>
	<i>(kton)</i>	<i>(%)</i>
China	3,034.3	26.9
Perú	1,522.8	13.5
Australia	1,252.1	11.1
Canadá	733.2	6.5
E.U.A.	688.1	6.1
India	654.2	5.8
<b>México</b>	<b>485.0</b>	<b>4.3</b>
Kazajistán	473.8	4.2
Irlanda	372.2	3.3
Otros	2,064.2	18.3

**Figura 1.5.** Principales entidades federativas productoras de zinc en México.

## 1.5 Óxido de zinc

Los compuestos de Zn son generalmente incoloros, la ausencia de color de muchos compuestos de zinc tiene la gran ventaja de que no proporcionan color a pinturas, plásticos, caucho y cosméticos entre otros productos. Sin embargo, cuando se excitan con radiación de varias longitudes de onda (por ejemplo, ZnO, ZnS y ZnSe) muestran luminiscencia <sup>[17]</sup>.

El ZnO se presenta en la naturaleza con una estructura cristalina hexagonal tipo *wurtzita*, aunque también puede presentarse con estructura cúbica tipo *blenda* (Figura 1.6) y raramente como cúbica. La estructura *wurtzita* es la más estable a presión y temperatura ambiente; por su parte la *blenda* puede ser estabilizada mediante el crecimiento de ZnO sobre sustratos de estructura cúbica.



**Figura 1.6.** Estructuras cristalinas del ZnO, **a)** Wurtzita y **b)** Blenda.

### 1.5.1 Propiedades Físicas

El óxido de zinc (ZnO), es principalmente utilizado como pigmento blanco, y por eso es conocido como Zinc blanco o blanco de China; es un polvo blanco fino que cambia a amarillo cuando se calienta por encima de los 300 °C. Una de sus propiedades físicas de mayor importancia es que puede absorber completamente la luz ultravioleta ( $\lambda < 366$  nm) y por lo tanto, es único entre los pigmentos blancos <sup>[18c]</sup>. Su alto índice de refracción lo hace también un excelente pigmento blanco. La estructura cristalina del óxido de zinc, probablemente estabiliza los defectos de la red, por ejemplo, el exceso y deficiencia de zinc, así como la inclusión de otros iones, por lo que entonces tiene importantes propiedades semiconductoras. Muchos de los óxidos dopados se emplean en tecnología de fotocopiado, catálisis y en la fabricación de cerillos <sup>[18c]</sup>.

### 1.5.2 Propiedades Químicas

Desde el punto de vista químico es un óxido anfotérico, reacciona con ácidos orgánicos e inorgánicos, también se disuelve en soluciones alcalinas y amoniacaes, reacciona a altas temperaturas con otros óxidos para dar lugar a compuestos complejos como las ferritas de zinc. Al reaccionar con ácidos para forma sales neutras y con bases fuertes da lugar a zincatos  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ .

**Tabla 1.3.** Algunas propiedades de los compuestos de zinc<sup>[18]</sup>.

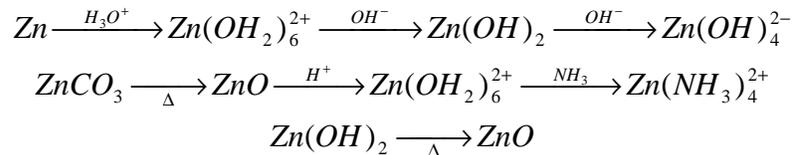
Propiedad	Unidades	ZnO	Zn(OAc) <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>
<b>M</b>	<i>g/mol</i>	82.4	183.5	136.3
<b>ρ</b>	<i>g/cm<sup>3</sup></i>	5,47 - 5,61	1.735	2.91
<b>T<sub>f</sub></b>	<i>°C</i>	1800 (sub)	237	275
<b>Solubilidad</b>	<i>g/100g H<sub>2</sub>O</i>	0.00042	43	432
<b>pK<sub>ps</sub></b>		16.35	-	-
<b>η<sub>D</sub></b>		2,015 - 2,068	-	-
<b>ΔH<sub>f</sub><sup>o</sup></b>	<i>kJ/mol</i>	-356.1	-	-415.89
<b>C<sub>p</sub></b>	<i>J/mol·K</i>	40.3	212.8	-
<b>σ</b>	<i>1/Ω·m</i>	10 <sup>5</sup>		
<b>Estructura cristalina</b>		Hexagonal (Wurtzita)	Monoclínica	Hexagonal

### 1.5.3 Usos y aplicaciones

Los usos del ZnO pueden ser divididos en dos grandes grupos basándose en las propiedades físicas y químicas del compuesto ya mencionadas. Industrialmente, su uso más extenso es en la producción del caucho; como fuente de zinc en alimentos y suplemento para suelos y también como catalizador de reacciones orgánicas <sup>[19]</sup>, como agente de refuerzo, material refractario y como un buen bloqueador de radiación UV. Además, en pinturas y recubrimientos, el ZnO es considerado un excelente agente fungicida y principio activo de varios antimicrobianos.

Los jabones de zinc resultan de la interacción del ZnO con ácidos orgánicos y su interacción con el acelerador en las reacciones de vulcanización le confieren mayor resistencia, incrementan la densidad y la polidispersidad del tamaño del aglomerado <sup>[20]</sup>.

Existen informes que afirman que el ZnO se combina raramente con gases ácidos como el CO<sub>2</sub> y el SO<sub>2</sub>; sin embargo en dispersión coloidal es capaz de degradar eficientemente al SO<sub>2</sub>, cuando interacciona directamente <sup>[21]</sup>. Por otra parte el CO y el H<sub>2</sub> lo reducen al metal puro.



**Figura 1.7.** Algunas reacciones del zinc.

### 1.5.4 ZnO Nanoestructurado

Actualmente el óxido de zinc y en general los materiales de dimensiones nanométricas han recibido especial atención por sus potenciales aplicaciones en diferentes campos, entre las cuales cabe destacar la conversión de energía solar, fotocátalisis parcial o total de compuestos orgánicos, sensores de gases, bloqueador de radiación UV y como material fluorescente.

En química, nanopartículas y nanovarillas de ZnO actúan como sensores de varias sustancias como NH<sub>3</sub>, HCHO (acetaldehído) y xilenos a temperaturas relativamente bajas [22], así como fotocatalizador en reacciones de degradación de fenoles y NOx. Además, como cementos dentales y retardante en la propagación del fuego. Así como en la conversión de energía solar y en la fabricación de varistores [23].

Una aplicación muy importante del óxido de zinc nanoestructurado en la medicina es como agente biorotulador, presentando mayor fotoestabilidad, características de emisión superiores y menor toxicidad que los tintes orgánicos convencionales; también su uso se extiende por encima de otros rotuladores inorgánicos como el Cd, ya que, comparativamente el ZnO presenta menor toxicidad [24,25].

### 1.5.5 Métodos de síntesis de NPs de ZnO

Existen diferentes métodos en la síntesis de NPs, en especial para óxidos metálicos. Se pueden clasificar en dos grandes grupos:

Métodos físicos, que consisten en la fragmentación de partículas macroscópicas para generar materiales nanométricos. Entre ellos se encuentran el depósito químico de vapores,

ablación láser, nanolitografía, erosión (molienda), electrodeposición, método hidrotérmico y descomposición térmica entre los métodos más comunes [8, 26, 27].

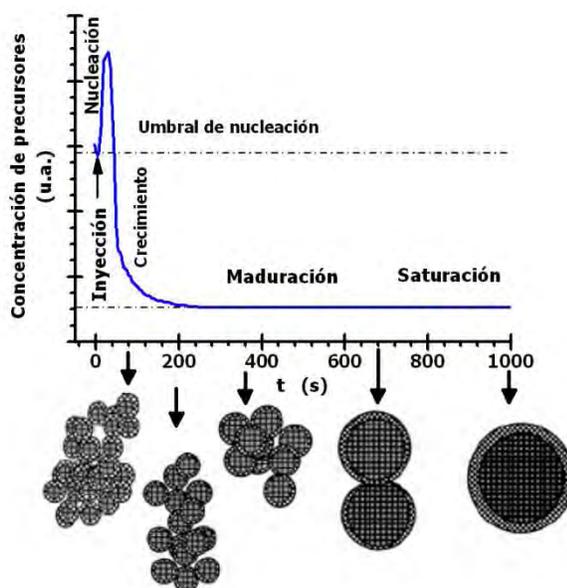
Métodos químicos de síntesis como el proceso sol-gel, hidrólisis de complejos quelantes, procesos alcóxido – base [28] y el que se emplea en este trabajo, el método coloidal.

La síntesis por método coloidal no requiere de instrumentación costosa, las condiciones de la reacción química, como la concentración de las dispersiones coloidales permiten controlar las dimensiones de los nanocristales obtenidos, además de que se obtienen dispersiones transparentes, lo que permite el uso de métodos espectroscópicos para su caracterización.

Últimamente se han desarrollado nuevas rutas de síntesis que involucran un menor número de componentes, evitando así exceso innecesario de reactivos, reacciones paralelas y subproductos que terminan por contaminar las dispersiones; disolventes como el dimetilsulfóxido (DMSO), la N,N'-dimetilformamida (DMF) y los alcoholes han demostrado ser muy buenos para la preparación de nanopartículas [4].

La síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos involucra la reacción entre una sal precursora del metal con iones hidroxilo; el tamaño de la partícula resultante depende de la cinética de la nucleación y crecimiento dentro de la solución así como de procesos de recubrimiento, orientación y agregación (Figura 1.8).

La obtención de partículas cristalinas con diámetros menores de 10 nm frecuentemente se presenta en disolventes no acuosos donde los fenómenos de nucleación y crecimiento usualmente se completan en pocos minutos, mientras que procesos como el recubrimiento y la orientación ocurren en tiempos mayores (Figura 1.8).



**Figura 1.8.** Representación esquemática del crecimiento de una NCs en el tiempo, sintetizados con un método coloidal<sup>[29]</sup>.

El sistema ZnO es de especial interés debido a que es un semiconductor que presenta estabilidad a un rango relativamente amplio de pH. Hu y colaboradores<sup>[30]</sup> han estudiado los mecanismos de incremento del tamaño (nucleación y crecimiento) de la partícula en alcoholes como disolventes. La síntesis de NPs de ZnO llevada a cabo en un alcohol (metanol, etanol, o propanol) se realiza con la intervención de NaOH, LiOH o bien, hidróxido de tetrametilamonio como fuente de oxígeno, sin embargo las propiedades de las partículas sintetizadas de esta forma dependen bastante de los reactivos. Por ejemplo, la incorporación de iones alcalinos conlleva en la creación de centros de recombinación, los cuales disminuyen significativamente la eficiencia de luminiscencia de las partículas resultantes<sup>[28]</sup>.

## 1.6 Nanopartículas núcleo-coraza

Actualmente se ha puesto mucha atención sobre los materiales nanoestructurados, sin embargo, trabajos recientes involucran ya no sólo a estos materiales de dimensiones nanométricas sino a nuevas estructuras que consisten en nanocristales (NCs) inorgánicos recubiertos por una capa de algún compuesto orgánico, inorgánico o un polímero<sup>[1]</sup>. A este nuevo tipo de nanoestructuras se les ha denominado nanopartículas núcleo-coraza, es decir, un centro o núcleo inorgánico nanométrico, rodeado por una coraza o cáscara<sup>[7]</sup>.

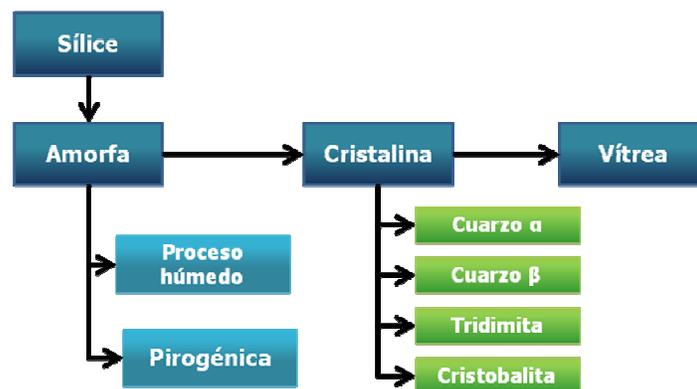
Las propiedades de este tipo de nanopartículas NPs núcleo-coraza están estrechamente relacionadas con el tamaño, forma y la relación S/V. Este tipo de nanoestructuras tienen potenciales aplicaciones como sensores químicos <sup>[31]</sup>, en electrocatálisis y en especial las nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{ZnO@(-OSiOH)}_n$ , presentan potenciales aplicaciones en la detección de iones, así como marcadores fluorescentes de biomoléculas <sup>[32]</sup>.

Los métodos de síntesis para estas estructuras dependen básicamente del tipo de núcleo que se quiera recubrir, en el caso de la coraza de  $\text{SiO}_2$  el método más difundido, es el método sol-gel (Stöber), que involucra esencialmente la hidrólisis de alquilsilicatos (TEOS) en  $\text{EtOH}/\text{NH}_3$  <sup>[5, 6]</sup>.

## 1.7 Sílices

El término sílice se emplea para denominar a todo un grupo de compuestos de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), así como sus respectivas formas, incluyendo las sílices cristalinas, por ejemplo el cuarzo, las sílices microcristalinas (tierra de diatomeas), sílices vítreas y también a las sílices amorfas.

Las formas de las sílices amorfas pueden ser clasificadas de acuerdo a su método de manufactura como sílices de proceso húmedo y sílices pirogénicas. Estas últimas se obtienen a altas temperaturas a partir de una disolución acuosa, y generalmente son conocidas comercialmente con el término en inglés *fumed silicas* <sup>[33]</sup> (Figura 1.9).

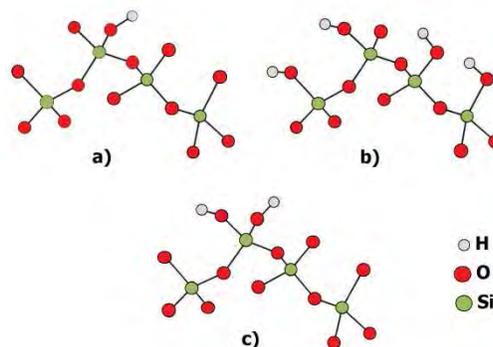


**Figura 1.9.** Clasificación de algunos tipos de sílices.

Las sílices amorfas se caracterizan por el pequeño tamaño de partícula y su enorme área superficial específica. Sus superficies pueden encontrarse anhidras o pueden contener grupos silanol ( $-\text{SiOH}$ ). Estos compuestos son, generalmente, vistos como condensados poliméricos del hipotético ácido silícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) o ácido ortosilícico ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ).

Las sílices amorfas pueden hallarse en forma natural o bien, sintetizarse. En éstas el átomo de Si se encuentra enlazado covalentemente en un arreglo tetraédrico a cuatro átomos de O, cada átomo de O está enlazado covalentemente a por lo menos un átomo de silicio para formar un grupo funcional siloxano ( $-\text{Si-O-Si-}$ ) o silanol ( $-\text{Si-OH}$ ).

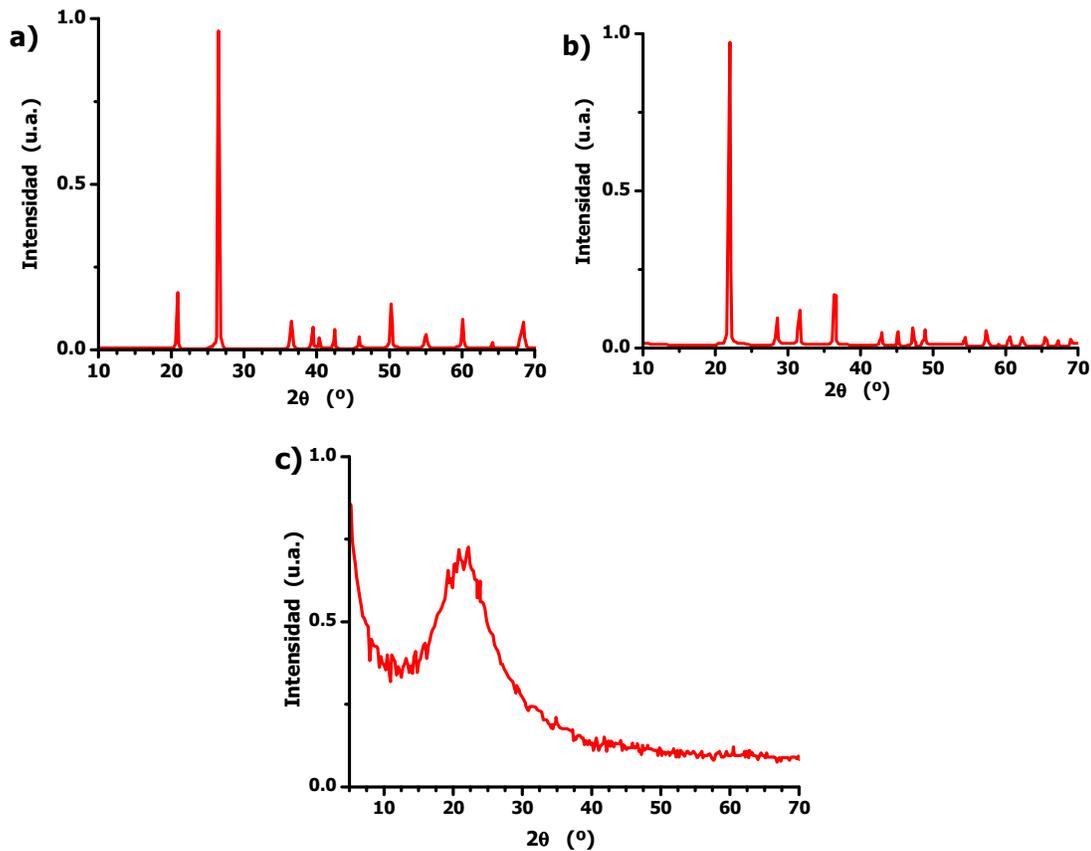
Las longitudes de enlace y ángulos de enlace en las sílices amorfas son similares a los valores de la cristobalita. Las distancias del enlace Si – O son aproximadamente de 0.16 nm, y el ángulo de Si – O – Si es de alrededor de  $148^\circ$ . Los grupos silanol pueden ser: aislados, vecinales o bien, geminales (Figura 1.10). Inicialmente se forman especies de bajo peso molecular que se condensan para formar estructuras anilladas que maximizan los grupos siloxanos y minimizan los silanoles.



**Figura 1.10.** Arreglo de grupos silanol en la sílice amorfa **a)** Aislado **b)** Vecinal y **c)** Geminal.

La cristalinidad de las sílices es usualmente determinada por difracción de rayos X estableciendo la presencia o ausencia de líneas definidas. En la Figura 1.11 se presentan los difractogramas de rayos X para una muestra de cuarzo cristalino (arena) y una de cristobalita; ambos exhiben distintas difracciones que pueden ser empleadas para su identificación, por otra

parte, la Figura 1.11c muestra el difractograma de una muestra comercial de sílice pirogénica (Wacker HDK) [33].



**Figura 1.11.** Difractogramas de Rayos X de **a)** Cuarzo y **b)** Cristobalita, y **c)** una muestra comercial de sílice pirogénica (Wacker HDK).

Las sílices pirogénicas pertenecen al subgrupo de sílices amorfas ricas en  $\text{SiO}_2$  (con más de 99% de  $\text{SiO}_2$ ) y se caracterizan por ser polvos blancos de muy baja densidad y de gran pureza. Comúnmente se encuentran estos tipos de sílice con un diámetro promedio de partícula de entre 2  $\mu\text{m}$  y 100 nm.

**Tabla 1.4.** Algunas propiedades de sílices amorfas comerciales [33].

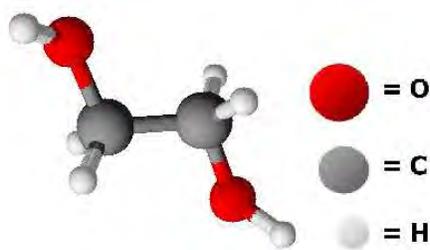
		Sílice Pirogénica	Sílice Precipitada
$\text{SiO}_2$	(%)	98.3 - 99.8	85 - 95
Área superficial	( $\text{m}^2/\text{g}$ )	35.0 - 410.0	25 - 700
pH (ac)		3.5 - 5.0	5.0 - 9.0
Densidad	( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.0 - 0.12	0.03 - 3.0
$\eta_D$		1.45	1.45
$\sigma$	( $1/\Omega\cdot\text{m}$ )	$< 10^{-18}$	$< 10^{-18}$

Se han encontrado trabajos que proponen un método fácil para desagregar sílices y zeolitas en glicerol <sup>[34]</sup>, incluso a partir de la ceniza de la cascarilla de arroz <sup>[35]</sup>.

En la desagregación del  $\text{SiO}_2$  en alcoholes, se obtiene un alcóxido de silicio muy ramificado que proviene de una reacción de condensación entre los grupos silanol y la función alcohol, liberando agua como subproducto <sup>[35]</sup>.

## 1.8 Etilenglicol

Los glicoles o dioles son compuestos orgánicos que contienen 2 grupos hidroxilo enlazados a una cadena alifática de carbono, tienen como fórmula general  $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_n$ . El etilenglicol (EG) también conocido como monoetilenglicol ó 1,2-etanodiol, es un diol (Figura 1.12), extensamente usado como anticongelante para automóviles. En su forma pura es un líquido transparente viscoso, inodoro, incoloro, miscible en agua así como en otros disolventes orgánicos, posee un sabor dulce sin embargo es tóxico <sup>[36, 37]</sup>.

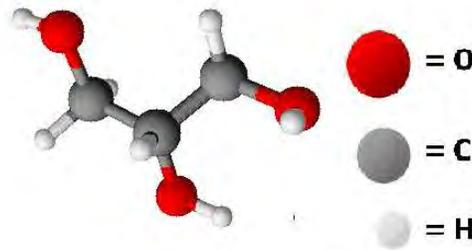


**Figura 1.12.** Estructura del etilenglicol.

## 1.9 Glicerol

Los trioles son compuestos orgánicos con tres grupos hidroxilos unidos a la cadena alifática de carbono. El glicerol es un alcohol con tres grupos hidroxilo, también se le conoce como *1,2,3-propanotriol*, glicerina o glicilalcohol (Figura 1.13). Es un líquido viscoso incoloro, inodoro, higroscópico, miscible en agua, de sabor dulce y no tóxico.

Industrialmente es un subproducto en la producción del biodiesel, de hecho, cerca de las 2/3 partes de la producción mundial de glicerina proviene de esta fuente, lo que implica el aumento de la producción de glicerina en los últimos años <sup>[38]</sup>.



**Figura 1.13.** Estructura del glicerol.

**Tabla 1.5.** Algunas propiedades de los disolventes empleados en el desarrollo experimental, comparadas con las propiedades del agua <sup>[39]</sup>.

			<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>Etilenglicol</b>	<b>Glicerol</b>
Punto de fusión	T <sub>f</sub>	(°C)	0.0	-13.0	18.2
Punto de ebullición	T <sub>e</sub>	(°C)	100.0	197.3	290.0
Constante dieléctrica	ε (25°C)		78.39	37.70	42.50
Momento dipolo	μ x10 <sup>30</sup>	(C·m)	6.07	7.61	14.00
Índice de refracción	η <sub>D</sub> (20 °C)		1.333	1.4318	1.473
Constante de dis. Ácida	pKa		15.74	14.77	4.40
Viscosidad	μ (20°C)	(cP)	1.09	17.33	1499.00
Presión de vapor	P <sup>o</sup> (20°C)	(mmHg)	17.53	0.06	0.001
Densidad	ρ (20°C)	(g /mL)	0.998	1.116	1.249
Masa molar	M	(g /mol)	18.02	62.07	92.1

## 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS

Se ha realizado el presente trabajo para estudiar un sistema nanoestructurado del tipo núcleo-coraza de óxido de zinc recubierto con cadenas silanoles ( $\text{ZnO@(-OSiOH)}_n$ ). El ZnO es un compuesto fluorescente bajo la luz UV, y de igual manera el óxido de silicio presenta esta singularidad; la idea consiste en obtener compósitos nanoestructurados de ( $\text{ZnO@(-OSiOH)}_n$ ) con sus potenciales aplicaciones en fotónica.

Es conveniente señalar que se han sintetizado nanoestructuras recubiertas con  $(-\text{OSiOH})_n$ , donde se utilizan alcóxidos de silicio como principal fuente de  $\text{SiO}_2$  para efectuar el recubrimiento<sup>[6]</sup>.

Sin embargo, este método, ampliamente utilizado, tiene como desventajas, el alto costo que representa usar estos compuestos como materia prima de  $\text{SiO}_2$ , sobre todo si se pretende hacer la síntesis a mayor escala, la gran sensibilidad a la humedad del medio ambiente que manifiestan los alcóxidos, así como la cantidad de reactivos adicionales que requiere.

Se han encontrado trabajos que proponen un método fácil para desagregar sílices y zeolitas en glicerol, incluso a partir de la ceniza de la cascarilla de arroz. Esto significa, realizar el recubrimiento de nanopartículas, aprovechando esta alternativa.

La motivación principal para obtener NPs de ZnO recubiertas con cadenas silanoles radica en incrementar, o al menos modificar las propiedades fluorescentes de los nanocúmulos (NCs) de ZnO mediante un procedimiento sencillo, con reactivos químicos económicos y compatibles con el medio ambiente. El principal beneficio de este trabajo de tesis es que ofrece una alternativa para obtener materiales nanoestructurados fluorescentes con una capa de cadenas silanoles, que evitan el uso de alcóxidos, que son especies químicas que provienen de las dos únicas empresas establecidas a nivel mundial.

## OBJETIVOS

Sintetizar y caracterizar materiales de dimensiones nanométricas del tipo núcleo-coraza ( $\text{ZnO}@(-\text{OSiOH})_n$ ) preparados mediante procedimientos sencillos, en condiciones de reacción moderadas, con disolventes compatibles con el Medio Ambiente y usando reactivos que provienen de recursos mineros abundantes en México.

Para llevar a cabo lo anterior se plantean los siguientes objetivos particulares:

- Sintetizar por el método coloidal nanopartículas estables de óxido de zinc.
- Obtener cadenas silanoles a partir de la desagregación de una sílice rica en óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), las que quedarán suspendidas en glicerol. Con esta metodología no es necesario de recurrir a los alcóxidos de silicio como materiales precursores.
- Recubrir las NPs de ZnO obtenidas con el  $\text{SiO}_2$  desagregado para modificar la respuesta óptica con respecto de los materiales precursores.
- Caracterizar los materiales obtenidos mediante técnicas instrumentales diferentes tales como, espectroscopía de absorción UV-vis, espectroscopía de emisión, espectroscopía IR, espectroscopía de dispersión Raman, difracción de rayos X, para polvos y microscopía de transmisión electrónica.

## HIPÓTESIS

Con la interacción de NPs de ZnO con  $\text{SiO}_2$  previamente disgregado se obtendrá un nanocompósito del tipo núcleo-coraza, en el cual se presentará una modificación en la respuesta óptica con respecto de los materiales precursores.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Material de vidrio

Todo el material de vidrio empleado para la síntesis fue lavado con detergente de laboratorio *Alconox* y agua ultrapura desionizada ( $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ), proporcionada por un sistema desionizador *Barnstead E-Pure*.

#### 3.2 Equipos

La medición de los espectros de absorción electrónica de las dispersiones preparadas, se realizó con un espectrofotómetro *UV-visible Ocean Optics Mod. DT 1000 UV/vis Light source* empleando celdas de cuarzo de 1cm y 0.1cm de paso óptico.

Los espectros de emisión electrónica, fueron medidos en una celda de cuarzo de 1.0 cm de paso óptico, a temperatura ambiente, utilizando un espectrofotómetro *Fluoromax SPEX-3*. Por su parte la espectroscopía de absorción por el método de reflectancia difusa se midió con las muestras en polvo sobre una celda de NaCl, en un espectrómetro *Cary-5E (Varian)*.

Las mediciones de espectroscopía de absorción en el Infrarrojo se realizaron en estado sólido, empleando pastillas elaboradas a partir de una mezcla de la muestra con KBr Sigma-Aldrich FT-IR grade  $\geq 99\%$  en un equipo *Nicolet 5SX FTIR*.

Las mediciones de espectroscopía Raman se realizaron en estado sólido, en un equipo *Nicolet Omega XR* (dispersivo) con una fuente de radiación de Nd:YVO<sub>4</sub>  $\lambda = 352\text{nm}$  con una potencia de 0.1 -100 mW

Las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión se obtuvieron con un equipo *JEOL 4000EX*, con voltaje de 200 kV. Por otra parte las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución fueron obtenidas por un microscopio *JEM 2010 FasTem* equipado con un detector de campo oscuro.

El procesamiento de las imágenes, así como la transformada de Fourier para las micrografías se realizaron utilizando el software DigitalMicrograph (TM) v.3.7.0 de Gatan Inc.

Los espectros de difracción de rayos X en polvos fueron tomados en un equipo *Siemens (D5000)*, con una radiación de Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ .

Las imágenes, esquemas de las estructuras cristalinas, así como la simulación de éstas se realizaron con el software *CaRIne Crystallographic v.3.1* y *Diamond Crystal Impact v. 3.2 demo version*.

### 3.3 Reactivos

[Zn(OAc) <sub>2</sub> ] $\cdot$ 2H <sub>2</sub> O	Mallinckrodt (99%)
NaOH	J.T. Baker (98.3%)
<i>fumed silica</i> (+99.8% SiO <sub>2</sub> )	Stream
Etilenglicol (EG)	J.T. Baker (99.6%)
Glicerina	Reproquifin (QP. 95%)

### 3.4 Metodología aplicada

La metodología para obtener los nanocúmulos ZnO@(-OSiOH)<sub>n</sub> consiste de dos etapas principales. Primero, la desagregación del SiO<sub>2</sub>, y paralelamente se realiza la síntesis y caracterización de las NPs de ZnO. En la segunda etapa se hacen interactuar las NPs de ZnO y el SiO<sub>2</sub> desagregado para obtener un nuevo material de dimensiones nanométricas.

#### 3.4.1 Desagregación de óxido de silicio.

La desagregación del SiO<sub>2</sub> se realizó a partir de *sílice pirogénica*, empleando glicerina como disolvente <sup>[35]</sup>. En un vaso de precipitados se colocan 30 mL de glicerina y se calienta a 100 °C. Una vez que se alcanza esta temperatura se disuelve lentamente la sílice (3.0 g); mientras que al mismo tiempo se incrementa la temperatura de la mezcla hasta 200 °C.

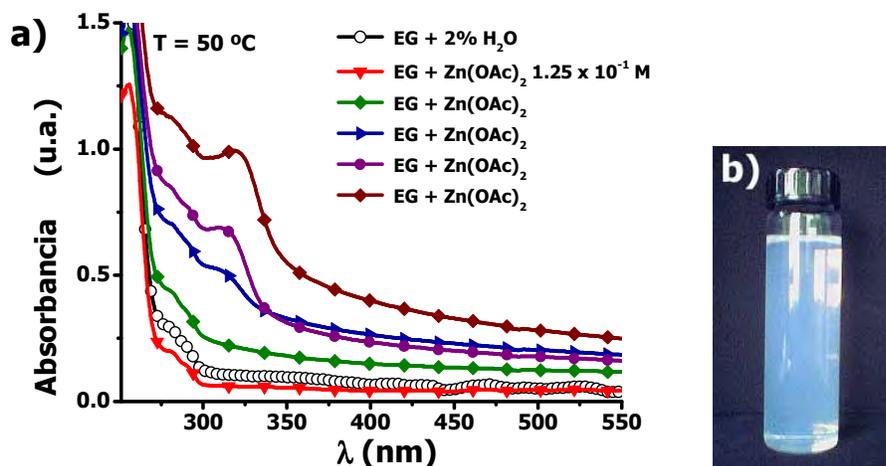
La reacción se mantiene a temperatura constante y bajo agitación magnética vigorosa durante tres horas. Transcurrido este tiempo, se retira de la agitación y se enfría lentamente hasta temperatura ambiente. Al final se obtiene un agregado de coloración amarillo pálido.

Para obtener un sólido del SiO<sub>2</sub> desagregado en etilenglicol, se aplica una delgada capa del material y se evapora el disolvente en una estufa de secado a 70 °C y al vacío (~ 60 kPa).

### 3.4.2 Síntesis de nanopartículas de ZnO en etilenglicol

La síntesis de NPs de ZnO se realizó a partir de [Zn(OAc)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O empleando etilenglicol como disolvente [26, 40]. Para ello se prepara una disolución madre 1.25 x 10<sup>-1</sup>M de la sal de partida, disolviendo aproximadamente 2.7438 g en 100 mL de etilenglicol puro.

Se coloca una alícuota de 0.4 mL de la disolución madre en un matraz Erlenmeyer, se adicionan 1 mL de una disolución acuosa 2 x 10<sup>-1</sup>M de NaOH y finalmente se lleva a un volumen final de 50 mL con una mezcla disolvente de etilenglicol y 2% de H<sub>2</sub>O desionizada. La reacción se mantiene en agitación magnética vigorosa a 50 °C. La coloración blanco-verdosa es señal de la formación del ZnO (Figura 3.1).



**Figura 3.1. a)** Espectros de absorción a diferentes tiempos, en la región UV-vis para el seguimiento del avance de la formación del ZnO a partir de una disolución de [Zn(OAc)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O 1.0 x 10<sup>-3</sup>M en etilenglicol, a la temperatura de 50°C, con agitación constante; y **b)** Fotografía que muestra una dispersión de NPs de ZnO en etilenglicol.

### 3.4.3 Interacción de ZnO y SiO<sub>2</sub> desagregado en etilenglicol

Para la interacción de los NCs de ZnO con las cadenas silanoles, se partió del agregado obtenido en la desagregación de SiO<sub>2</sub> y de [Zn(OAc)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O como precursora del ZnO.

Se suspende el SiO<sub>2</sub> desagregado (0.0760 g) en 3mL de etilenglicol-2%H<sub>2</sub>O manteniendo agitación vigorosa.

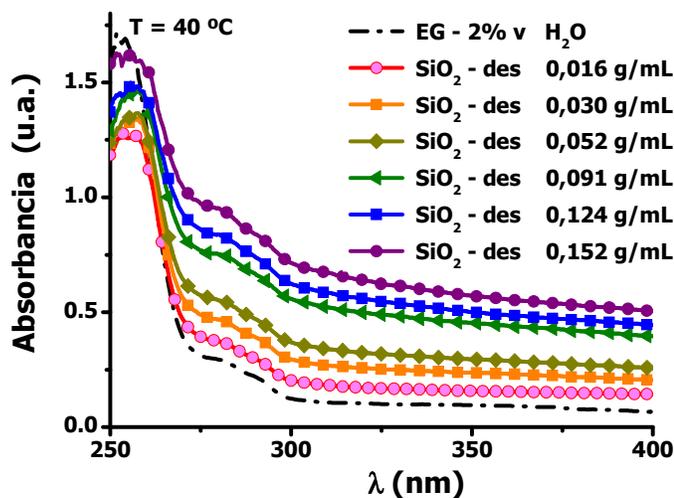
Por otra parte en un matraz se coloca una alícuota de 0.4 mL de la disolución madre de acetato de zinc, se adicionan 2 mL de una disolución acuosa  $2 \times 10^{-1}$  M de NaOH y se lleva a un volumen final de 50 mL con una mezcla disolvente de etilenglicol y 2% de H<sub>2</sub>O desionizada. Finalmente se adiciona el SiO<sub>2</sub> suspendido en etilenglicol manteniendo la reacción en agitación y temperatura constante de 50°C.

Para separar el compósito preparado con esta metodología se centrifugan las dispersiones obtenidas, se separa el sólido y se lava con agua desionizada; se resuspende en acetona y se centrifuga nuevamente, finalmente se evapora la acetona para recuperar el sólido limpio.

## 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 4.1. Desagregación del óxido de silicio

Transcurrido el tiempo de reacción y obtenido el  $\text{SiO}_2$  desagregado se prepararon mezclas de diferente concentración en etilenglicol- $\text{H}_2\text{O}$  para observar la solubilidad del  $\text{SiO}_2$  así como su respuesta óptica mediante espectroscopía de absorción en la región UV – vis. En la Figura 4.1 pueden apreciarse la respuesta de cada una de las mezclas realizadas y, como puede observarse, las diferentes mezclas de  $\text{SiO}_2$  desagregado no presentan una banda de absorción en la región estudiada; el perfil de los espectros con la sílice desagregada se asemeja al perfil del disolvente solo.



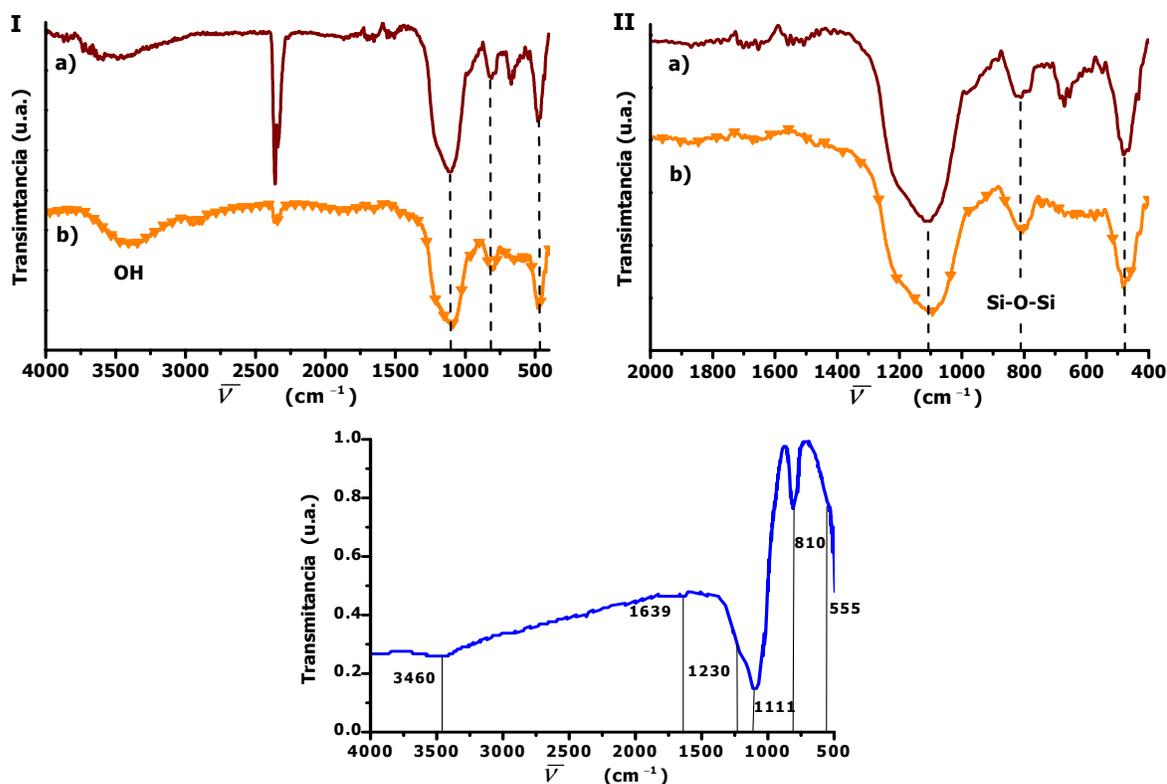
**Figura 4.1.** Espectros de absorción de las mezclas  $\text{SiO}_2$  desagregado en etilenglicol- $\text{H}_2\text{O}$ , a 40 °C; usando diferentes concentraciones, expresadas en g/mL

A temperatura ambiente el  $\text{SiO}_2$  disgregado es muy difícil de disolver en la mezcla etilenglicol- $\text{H}_2\text{O}$  incluso con agitación vigorosa por lo que las mezclas se realizaron a 40 °C.

#### 4.1.1 Espectroscopía de absorción en el Infrarrojo

En la Figura 4.2 se muestra el espectro de absorción en la región del infrarrojo de la sílice, antes y después del proceso de desagregación, para ambos casos pueden apreciarse las bandas a  $1100\text{ cm}^{-1}$  y  $810\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a la vibración de tensión asimétrica y simétrica respectivamente de los enlaces de Si-O-Si <sup>[6]</sup>. También se observa la banda

característica de tensión del OH, presente a  $3432 - 3460 \text{ cm}^{-1}$ . El espectro muestra características similares a lo reportado por Vempati y colaboradores [41].

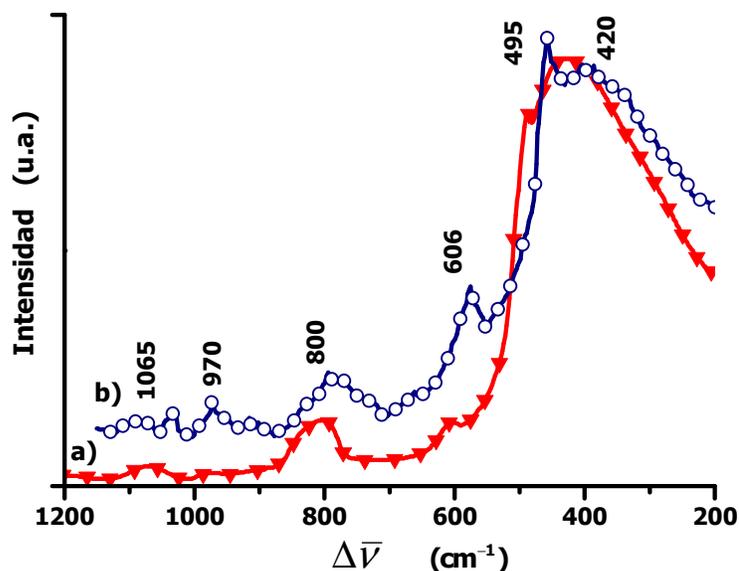


**Figura 4.2.** Espectros de IR obtenidos para **a)** muestra de sílice pirogénica, y **b)** sílice después del proceso de desagregación. En I se muestra la región entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , y en II se muestra una ampliación en la región comprendida entre  $2000 \text{ cm}^{-1}$  y  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Ambas muestras están en pastillas de KBr. Abajo se muestra los resultados obtenidos por Vempati y colaboradores para una muestra de  $\text{SiO}_2$  sin tratar, también en pastillas de KBr.

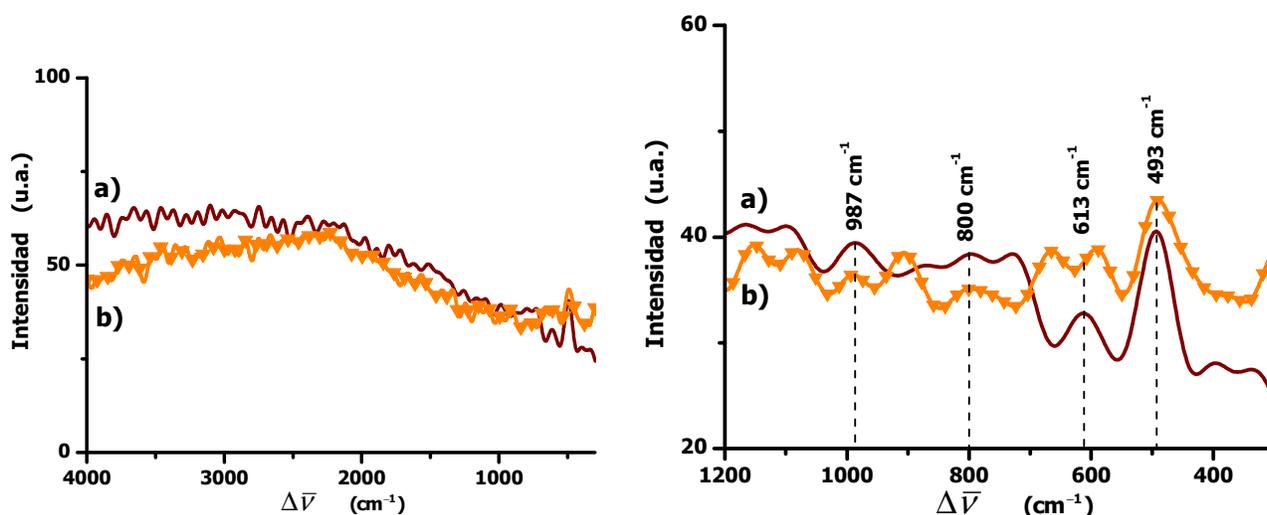
Por otra parte, puede observarse el aumento en la intensidad de la banda de OH en la sílice desagregada comparada con la sílice sin tratamiento, probablemente debido a la presencia de grupos silanol, o el contenido de agua de la muestra. Sin embargo se ha reportado una banda a  $950 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la flexión del enlace Si-OH [8], la cual no aparece en los espectros obtenidos.

### 4.1.2 Espectroscopía Raman

En la Figura 4.3 se muestran los espectros Raman reportados para dos clases distintas de sílice amorfa, sin embargo, en ambos casos guarda bastante similitud con la intensidad y frecuencia de las señales exhibidas, muestran una banda  $D_2$  alrededor de  $600\text{ cm}^{-1}$ , una banda a  $800\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye al modo de estiramiento simétrico de O-Si-O, también aparece una banda un poco más débil entre  $970\text{-}980\text{ cm}^{-1}$ . Esta última banda se debe al modo de estiramiento del enlace Si-OH, y se puede relacionar con la cantidad de grupos OH presentes en la superficie de la sílice. De igual forma la señal  $D_1$  a alrededor de  $490\text{ cm}^{-1}$  involucra algunas vibraciones de grupos silanol.



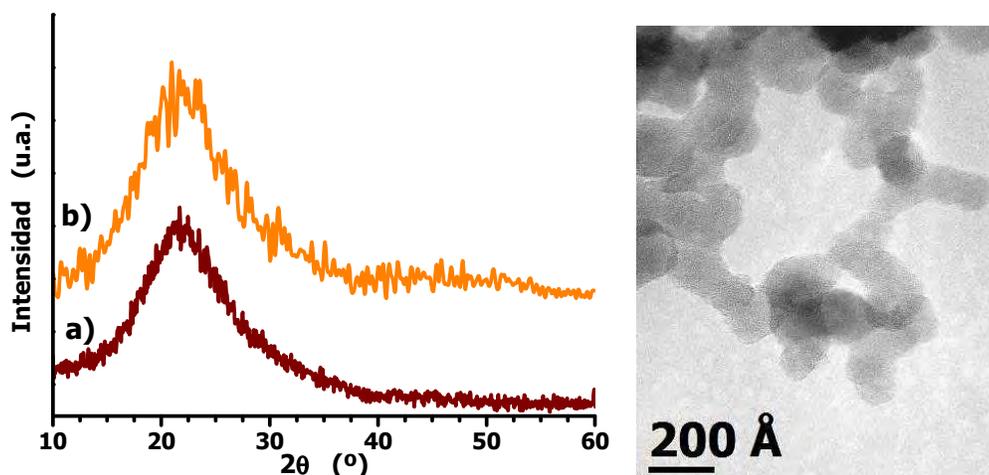
**Figura 4.3.** Espectros Raman característico de las sílices, por una parte **a)** Película fina de sílice amorfa macrocristalina formada por oxidación de una corriente de Si gaseoso a  $750^{\circ}\text{C}$  y  $10.5\text{atm}$ . **b)** Sílice pirogénica (Aerosil 200) sin ningún tratamiento en condiciones normales con un láser de  $200\text{ mW}$ .<sup>[42]</sup>



**Figura 4.4.** Espectros Raman de la sílice pirogénica, tomados en polvo a una potencia del láser de 25% de 100 mW a temperatura ambiente. **a)** Sílice sin tratamiento y, **b)** Después del proceso de desagregación. El espectro de la izquierda se muestra la región entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  y 300  $\text{cm}^{-1}$ , a la derecha se muestra una ampliación de la región 1200  $\text{cm}^{-1}$  a 300  $\text{cm}^{-1}$ .

Por otra parte, en la Figura 4.4 se muestran los espectros Raman para la sílice empleada antes y después del proceso de desagregación, en el caso de las muestras de sílice fue difícil obtener los espectros debido a la gran fluorescencia que presenta la muestra, como se muestra en la Figura 4.4, sobre todo después del proceso de desagregación. Sin embargo, es posible en la región de 1200 a 300  $\text{cm}^{-1}$  observar las bandas características de los grupos silanol (987  $\text{cm}^{-1}$ , 493  $\text{cm}^{-1}$ ) y siloxano (600  $\text{cm}^{-1}$ , 800  $\text{cm}^{-1}$ ) citadas anteriormente.

### 4.1.3 Difracción de Rayos X



**Figura 4.5.** a) A la izquierda se muestran los difractogramas obtenidos para la sílice utilizada, en a) se representa la sílice sin tratamiento, y b) la sílice después del proceso de desagregación. A la derecha se muestra una micrografía obtenida por TEM de una muestra de sílice desagregada.

En la Figura 4.5a, puede observarse el difractograma obtenido para la sílice utilizada como fuente de  $\text{SiO}_2$ . Puede apreciarse que el material es amorfo, sin embargo es posible distinguir el pico ancho alrededor de  $22^\circ - 23^\circ$  en la figura, que es una señal típica generada por el  $\text{SiO}_2$  amorfo, y en especial del grupo de sílices pirogénicas <sup>[32]</sup>.

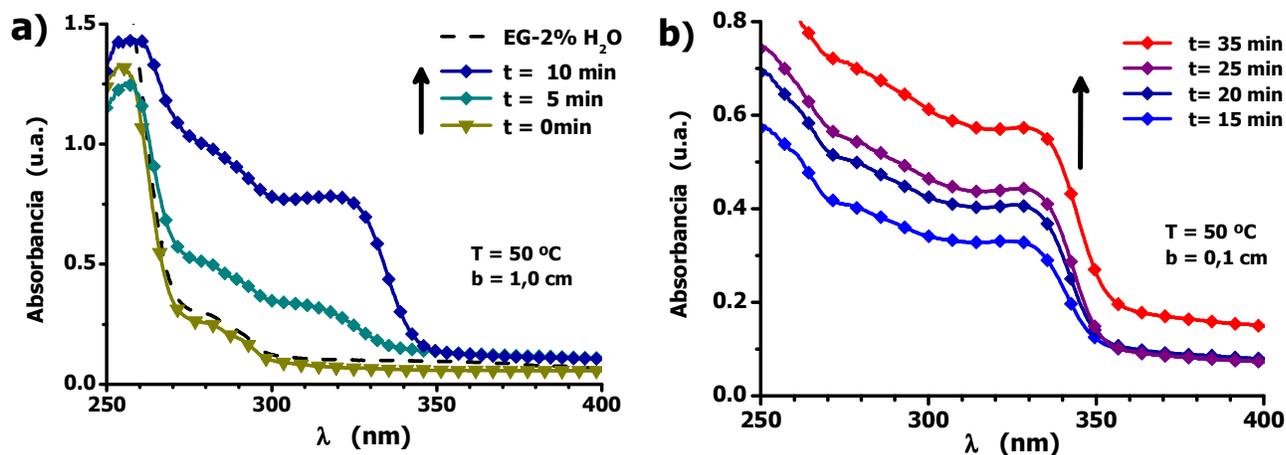
También, en la Figura 4.5b se presenta una imagen tomada por TEM de una muestra de sílice después del proceso de desagregación, puede observarse claramente el carácter amorfo de este material, además pueden observarse la formación de agregados poco menores a 20 nm de longitud.

## 4.2. Síntesis de nanopartículas de ZnO

### 4.2.1 Espectroscopía de Absorción y Emisión en UV-vis

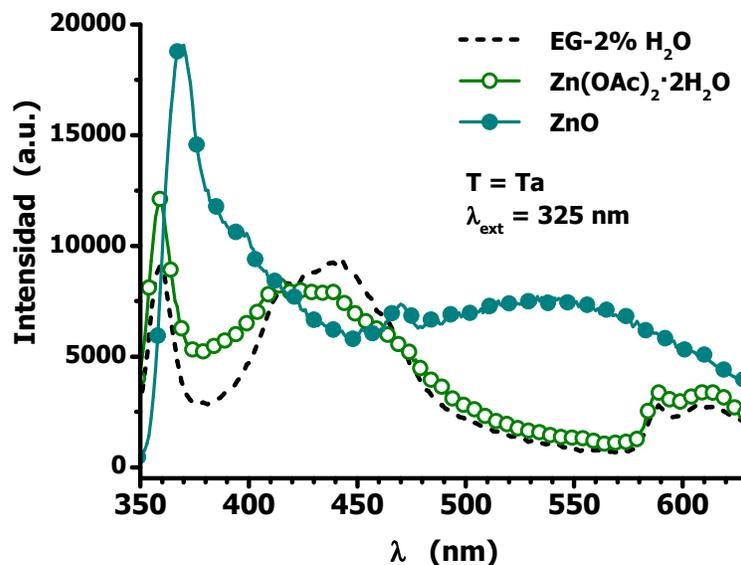
La síntesis de NCs de ZnO en etilenglicol se realizó a partir de un acetato de zinc, con adición de NaOH, en etilenglicol como disolvente, durante la síntesis se observó que en ausencia de este compuesto no puede llevarse a cabo la reacción, puesto que es importante para promover la hidrólisis de la sal de partida.

En las Figuras 4.6 y 4.7 se pueden observar respectivamente las variaciones en los espectros de absorción y emisión electrónica en la región UV-visible, en ambos casos se muestran el comportamiento óptico esperado para el ZnO. En el espectro de absorción (Figura 4.6) se presenta el seguimiento en el tiempo de la síntesis de ZnO; puede observarse la aparición del borde característico a 325 nm lo cual indica la formación de NCs de ZnO.



**Figura 4.6.** Evolución en el tiempo de los espectros de absorción en la región UV – vis; empleando una celda de cuarzo con un paso óptico (b) de **a)** 1.0 cm y **b)** 0.1 cm para la síntesis de ZnO en etilenglicol, a partir de una disolución de  $[Zn(OAc)_2] \cdot 2H_2O$ . La concentración final de Zn es de  $1.0 \times 10^{-3}$  M de y la concentración final de NaOH es de  $4.0 \times 10^{-3}$  M. El tiempo comienza a contarse a partir de la adición de toda la sal de partida.

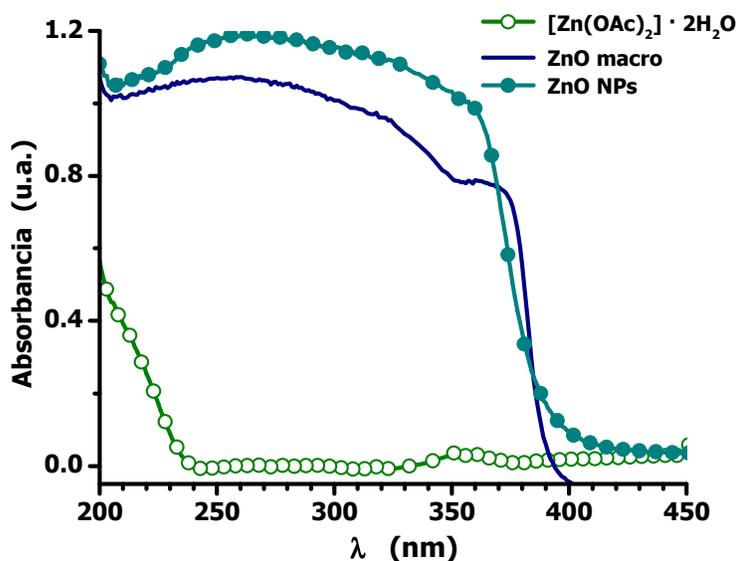
Por otra parte en la Figura 4.7 se puede observar claramente la aparición de bandas con máximos características de la emisión del ZnO, en la región UV a 395 nm; y en el visible a 470 nm y 540 nm, correspondientes a la región azul-verde <sup>[43]</sup>. Esto demuestra la formación de partículas nanométricas de ZnO así como su propiedad fluorescente al exponerlo a radiación UV.



**Figura 4.7.** Espectros de emisión electrónica de una dispersión de ZnO a partir de  $[Zn(OAc)_2] \cdot 2H_2O$   $1.0 \times 10^{-3}M$ ; también se aprecia el espectro de emisión de la sal de partida y el disolvente sólo, todos medidos a temperatura ambiente con una  $\lambda_{ext}$  de 325 nm.

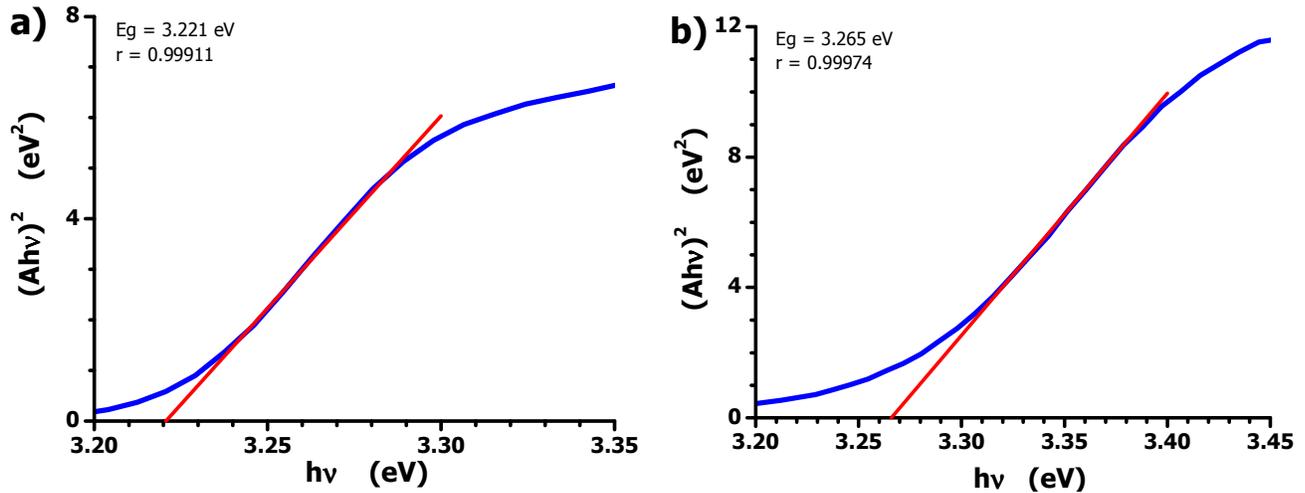
#### 4.2.2 Espectroscopía de absorción por Reflectancia Difusa

Puede observarse en la Figura 4.8, los espectros obtenidos por reflectancia difusa la diferencia para las NPs de ZnO, así como ZnO macrocristalino y la sal de partida.



**Figura 4.8.** Espectros de absorción usando la técnica de reflectancia difusa para la muestra obtenida de NPs de ZnO con respecto el ZnO macrocristalino y el  $[Zn(OAc)_2] \cdot 2H_2O$ . Todas las mediciones se realizaron en polvo con una celda de NaCl y a temperatura ambiente.

En este caso se observa el borde de absorción a 370 nm, que corresponde al ZnO, puede verse además el desplazamiento del borde de las NPs de ZnO alrededor de 10 nm hacia longitudes de onda más energéticas.



**Figura 4.9.** Gráficos de Tauc para el ZnO: **a)** ZnO policristalino y **b)** muestra de ZnO sintetizado; ambos obtenidos a partir de los espectros de la Fig 4.8.

Los gráficos mostrados en la Figura 4.9 se obtuvieron a partir de los datos de los espectros de reflectancia difusa, mediante la relación de Tauc:

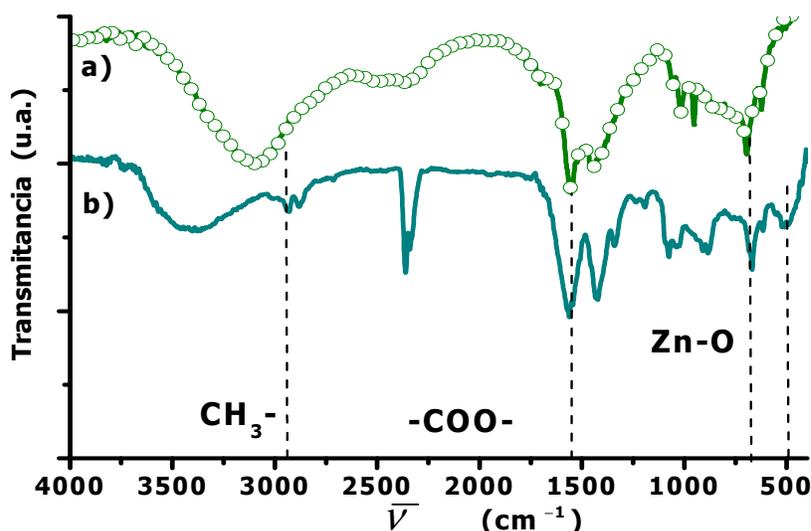
$$(Ah\nu)^2 = k(h\nu - E_g) \quad (1)$$

Donde  $A$  es el coeficiente de absorción, el producto  $h\nu$  la energía del fotón expresada en eV,  $k$  es una constante y  $E_g$  representa la energía de brecha *de banda* directo.

En los gráficos de la Figura 4.9 se presentan los valores numéricos de  $E_g$  tal como fueron obtenidos por la correlación (1), sin embargo debido al error del método y del equipo es conveniente tomar para el ZnO macrocristalino un valor de  $E_g$  de 3.2 eV, mientras que para el material sintetizado un valor de  $E_g$  de 3.3 eV. Esta diferencia en los valores entre el material macro y el nanoestructurado se traduce como una barrera energética más grande para este semiconductor, producto del efecto de confinamiento, debido a la disminución del tamaño.

### 4.2.3 Espectroscopía de Absorción en el Infrarrojo

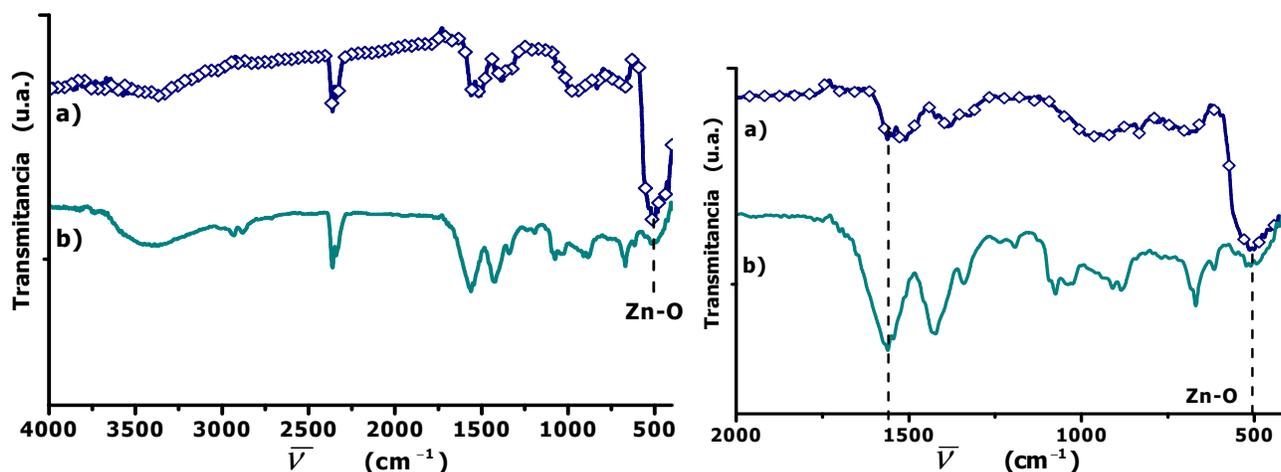
En la Figura 4.10 se muestra el espectro de absorción en la región del infrarrojo para una muestra de NCs de ZnO. Se ha insertado también el espectro del  $[\text{Zn}(\text{OAc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , puede observarse claramente la semejanza entre ambos espectros. Sin embargo se puede observar que en el caso del acetato, la banda correspondiente a la vibración Zn-O ( $500 \text{ cm}^{-1}$ ) prácticamente no aparece.



**Figura 4.10.** Comparación de los espectros IR de **a)** la sal de partida  $[\text{Zn}(\text{OAc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , y **b)** ZnO nanoestructurado; medidos a temperatura ambiente en estado sólido.

La banda que aparece alrededor de  $3400 \text{ cm}^{-1}$  a  $3500 \text{ cm}^{-1}$  se atribuye a vibraciones de estiramiento del grupo  $-\text{OH}$ , una débil banda en  $3000 \text{ cm}^{-1}$  se atribuye al grupo  $\text{CH}_3-$  del acetato, y por último las bandas presentes alrededor de  $1550 \text{ cm}^{-1}$  y  $1420 \text{ cm}^{-1}$  se atribuyen al estiramiento asimétrico y simétrico respectivamente del grupo  $-\text{COO}-$ .

Por otra parte en la Figura 4.11 se comparan los espectros IR de una muestra de ZnO a granel con los NCs de ZnO sintetizadas.



**Figura 4.11.** Espectros IR de **a)** ZnO macro y **b)** muestra del ZnO sintetizado; ambos medidos a temperatura ambiente y en sólido con KBr. A la izquierda se muestra una ampliación en la región comprendida entre  $200\text{cm}^{-1}$  y  $400\text{cm}^{-1}$ .

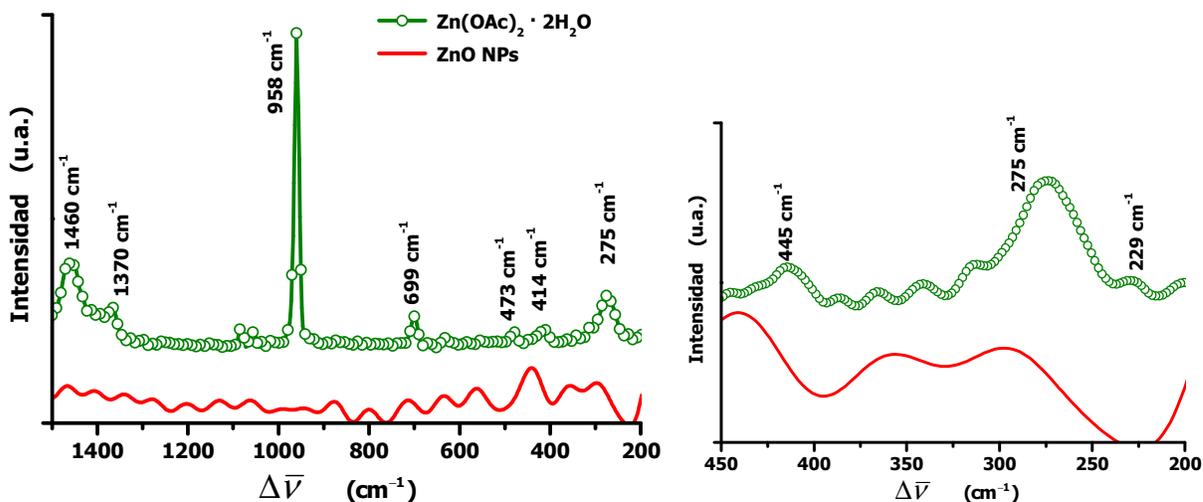
La fuerte banda de absorción cercana a  $480\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.11) se debe a la vibración de tensión del enlace Zn-O. De igual forma la débil señal que aparece alrededor de  $1380\text{ cm}^{-1}$  puede atribuirse al ZnO <sup>[44]</sup>.

Las bandas que presentes débilmente entre  $2800$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$  en las Figuras 4.10b, 4.11b del grupo  $-\text{CH}_2-$ , como puede observarse, estas se presentan notablemente en el espectro del ZnO nanoparticulado, lo cual podría indicar la presencia de algún residuo de la sal de partida. Sin embargo la señal a del grupo  $-\text{COO}$  y del ZnO aparecen muy cercanas entre sí ( $1550$  y  $1560\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente) lo que hace difícil su asignación. Sin embargo, en el espectro del ZnO nano se puede apreciar claramente la aparición de una banda alrededor de los  $3600\text{ cm}^{-1}$  debido a la probable presencia de grupos OH, que junto con la señal del grupo  $-\text{CH}_2-$  pueden deberse en todo caso a la presencia de etilenglicol.

#### 4.2.4 Espectroscopía Raman

En la Figura 4.12 se muestra la comparación entre el espectro Raman de la sal de partida y las NPs de ZnO. Se pueden observar los picos característicos del acetato de zinc, en  $960\text{ cm}^{-1}$ , debido al grupo  $-\text{CH}_2-$ , a  $1460\text{ cm}^{-1}$  debido al grupo  $\text{COO}^-$  del acetato <sup>[45]</sup>, así como los diferentes modos vibracionales esperados para la sal de partida se observan en la figura. En el

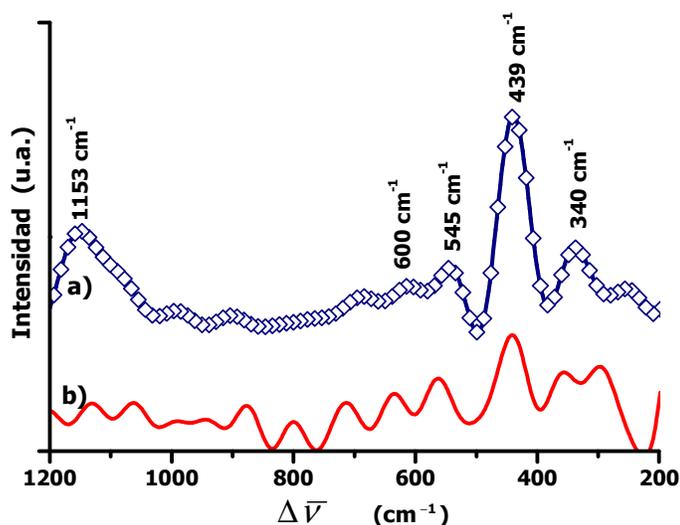
caso de la muestra de NPs de ZnO se observa la pequeña banda a alrededor de  $939\text{ cm}^{-1}$  es cercana a la posición asignada al enlace C-C, lo que podría suponer la presencia de la sal de partida, sin embargo no aparece la señal del grupo COO por lo que se puede descartar esta posibilidad.



**Figura 4.12.** Espectros de dispersión Raman del  $[\text{Zn}(\text{OAc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y de las NPs obtenidas de ZnO; en la izquierda se muestra el espectro de  $1200$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ , mientras que en la derecha se muestra solamente la región comprendida entre  $400$  y  $200\text{ cm}^{-1}$ ; ambas mediciones se realizaron en polvo a temperatura ambiente con una potencia del láser del 25% de  $100\text{ mW}$ .

Para la forma wurtzita del ZnO se reporta actividad en Raman a  $574\text{ cm}^{-1}$ ,  $591\text{ cm}^{-1}$ ,  $380\text{ cm}^{-1}$ ,  $410\text{ cm}^{-1}$ , a  $440\text{ cm}^{-1}$  asociado a átomos de oxígeno y característica de la fase wurtzita, así como a  $100\text{ cm}^{-1}$  que es asociado con una sub-red de átomos de Zn <sup>[46]</sup>.

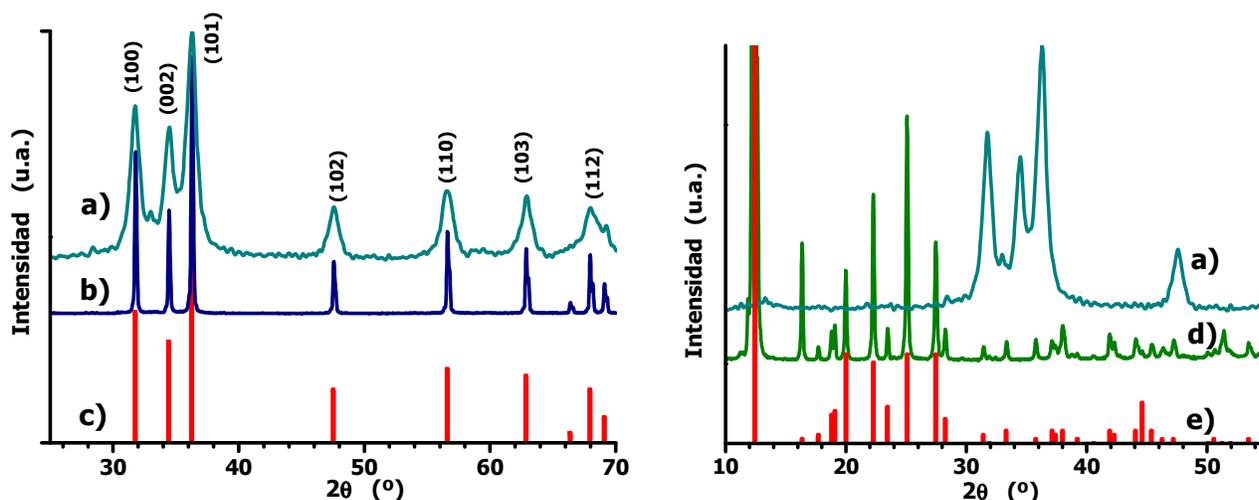
En el espectro Raman obtenido para el ZnO policristalino, se pueden ver claramente las señales a  $440\text{ cm}^{-1}$ ,  $410\text{ cm}^{-1}$ , y  $600\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la débil señal de  $588\text{ cm}^{-1}$  parece indicar que se trata de los modos  $A_1$  y  $E_1$  (LO) <sup>[47]</sup>., sin embargo la señal de  $540\text{ cm}^{-1}$  aparece sólo débilmente (Figura 4.13). También pueden observarse claramente los picos en Además, los modos que se asocian a  $480 - 420\text{ cm}^{-1}$ , son también activos en infrarrojo (Figura 4.11)



**Figura 4.13.** Espectros Raman de ZnO, en **a)** su forma policristalina, y en **b)** la muestra de ZnO nanoparticulado; las mediciones se llevaron a cabo en polvos con una potencia de 25% de 100 mW.

Por su parte, la muestra de NPs de ZnO sólo se muestra la señal característica de la fase wurtzita a  $440\text{ cm}^{-1}$ , así como débilmente la banda cercana a  $1153\text{ cm}^{-1}$ , lo cual es consecuencia del reducido tamaño de partícula obtenido.

#### 4.2.5 Difracción de Rayos X



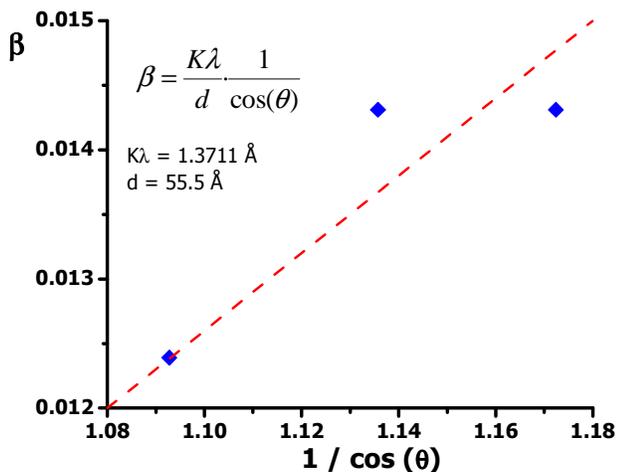
**Figura 4.14.** A la izquierda se muestran los difractogramas obtenidos para el ZnO nanoestructurado (a), ZnO macrocristalino (b), y las señales esperadas para el ZnO hexagonal tipo wurtzita (PCPDF # 35-1451) (c). A la derecha se muestra una comparación entre las NPs de ZnO(a), el  $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (d), así como las señales esperadas para el acetato de zinc (PCPDF # 33-1464) (e).

En el caso del estudio de ZnO nano en difracción de rayos X puede observarse un ensanchamiento de todas las señales, con respecto al material policristalino (Fig 4.14a), lo que puede deberse a que se tiene un pequeño tamaño del cristal de las NPs de ZnO. La mayoría de las señales mostradas pueden atribuirse al ZnO en fase *wurtzita*, aparecen además dos pequeñas señales a alrededor de  $12^\circ$  y  $32^\circ$ , que pueden deberse a la presencia de algún vestigio de la sal de partida. En la Figura 4.14b se muestra el patrón de difracción del  $[\text{Zn}(\text{OAc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y su comparación con los resultados obtenidos.

Para estimar el tamaño de cristal obtenido en esta muestra se aplicó la ecuación de Scherrer en las direcciones (1,0,2), (1,1,0) y (1,0,3) ( $47^\circ$ ,  $56^\circ$  y  $63^\circ$  en  $2\theta$  respectivamente) de la Figura 4.14:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$

Donde  $d$  representa el tamaño del cristal, el producto  $K\lambda$  es un valor constante expresado en ( $\text{\AA}$ ), y  $\beta$  es el ancho a la altura media del pico, en ( $\text{rad}$ ). De esta forma se obtiene que el tamaño de partícula promedio se encuentra entre 11 y 12 nm, valor muy cercano al ya reportado por Jing y colaboradores (12.1 nm) <sup>[48]</sup>. Por otra parte al ajustar una correlación con la serie de datos de  $\beta$  contra  $1/\cos(\theta)$ , puede observarse que el tamaño de partícula promedio oscila alrededor de los 5.5 nm (Fig. 4.15).



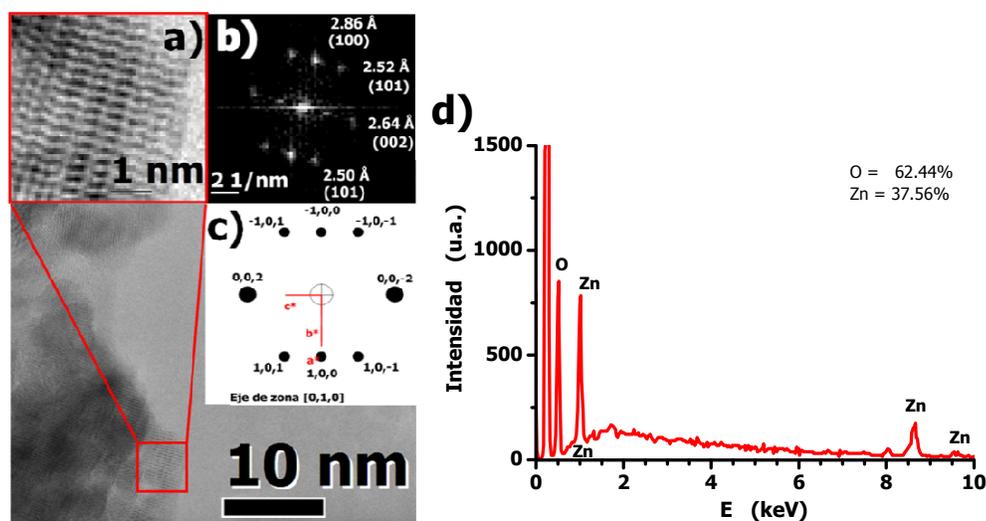
$2\theta$ ( $^\circ$ )	$\beta$ ( $\text{rad}$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$e_d$ ( $\text{\AA}$ )
47.55	0.012	120.9	$\pm 0.0019$
56.60	0.014	108.8	$\pm 0.0020$
62.93	0.014	112.3	$\pm 0.0024$

**Figura 4.15.** Correlación de Scherrer para determinar el tamaño de partícula promedio de las NPs de ZnO. A la derecha se muestra una tabla con los datos obtenidos.

### 4.2.6 Microscopía Electrónica de Transmisión

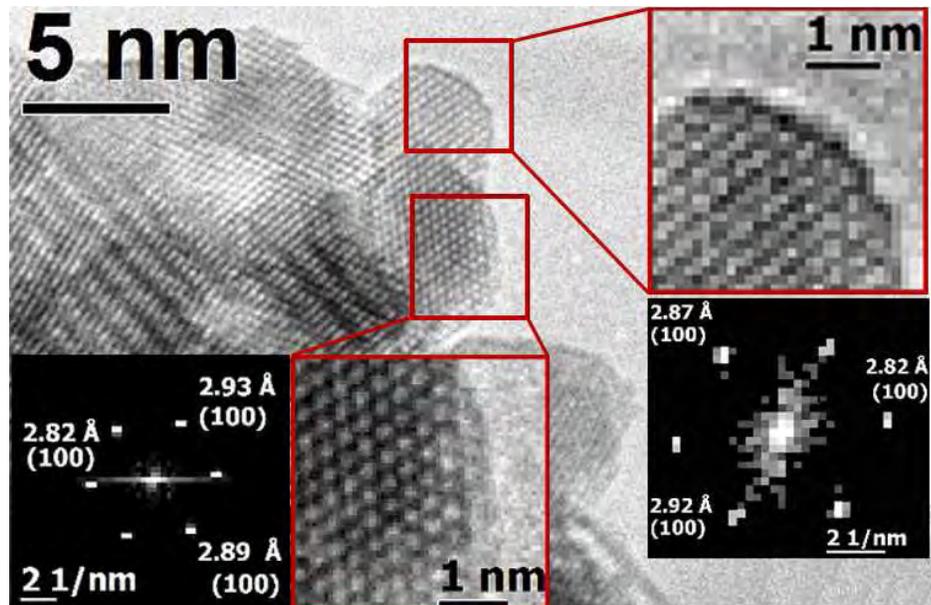
Las NPs obtenidas fueron estudiadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), ambos resultados se presentan a continuación.

En la Figura 4.16 se muestra una micrografía obtenida a partir de TEM, en la cual se muestra una amplificación de una región donde se observan cúmulos de NCs del ZnO (Fig 4.16a), a partir de esta imagen se ha hecho un tratamiento mediante FFT y se ha obtenido el patrón de difracción mostrado en la Figura 4.16b, las señales obtenidas se presentan indizadas junto con sus respectivos planos que definitivamente pertenecen al ZnO.



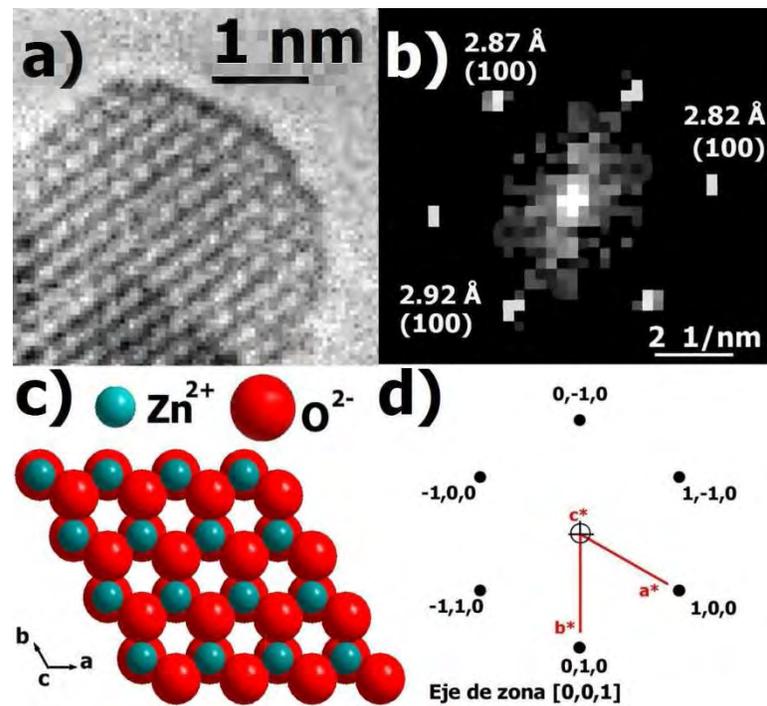
**Figura 4.16.** Micrografía obtenida por TEM para una muestra de NPs de ZnO, también se muestran en **a)** amplificación, **b)** patrón de difracción a partir del procesamiento de la imagen, **c)** simulación del patrón de difracción; **d)** espectro de EDS para la misma muestra.

Por otra parte, en la Figura 4.17 se muestra una micrografía de una dispersión de NPs de ZnO, obtenida mediante HR-TEM, en este caso, pueden observarse claramente los nanocúmulos de ZnO; también en la figura se han insertado ampliaciones que muestran un tamaño de partícula aproximado de 4 nm – 5 nm.



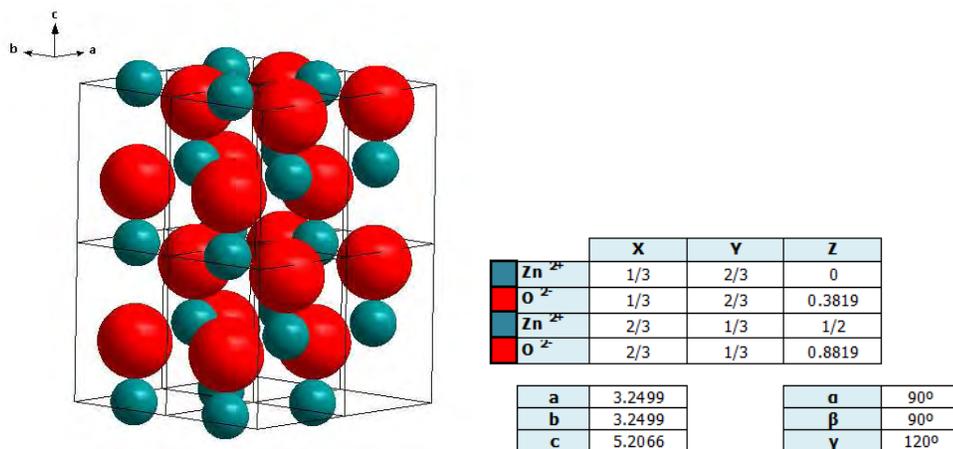
**Figura 4.17.** Micrografía obtenida por HR-TEM de una muestra de NPs de ZnO, en la figura se muestran las ampliaciones de dos cristales, así como los patrones de difracción obtenidos por la transformada de Fourier (FFT) aplicada sobre las imágenes.

De igual forma, en la figura 4.17 se muestran los patrones de difracción obtenidos por el tratamiento de las imágenes amplificadas, también se encuentran señalados sus planos e índices correspondientes. A partir de uno de estos patrones que se realizó la simulación mediante *CaRIne v. 3.1* mostrada en la Figura 4.18d, de esta forma podemos asegurar la obtención de nanocúmulos de ZnO.



**Figura 4.18.** **a)** Amplificación de la micrografía de un cristal de la Figura 4.16; **b)** Patrón de difracción obtenida por la FFT aplicada a la imagen; **c)** Proyección  $[0,0,1]$  modelada a partir de los datos obtenidos, y **d)** Simulación del patrón de difracción para la estructura de ZnO del tipo wurtzita.

En la Figura 4.19 se muestra una modelación para la celda del ZnO tipo wurtzita, obtenida a partir de los parámetros de red y coordenadas atómicas insertadas en la figura, con los datos obtenidos del tratamiento de las imágenes de HR-TEM y con ayuda de *Crystal Impact Diamond free version*.

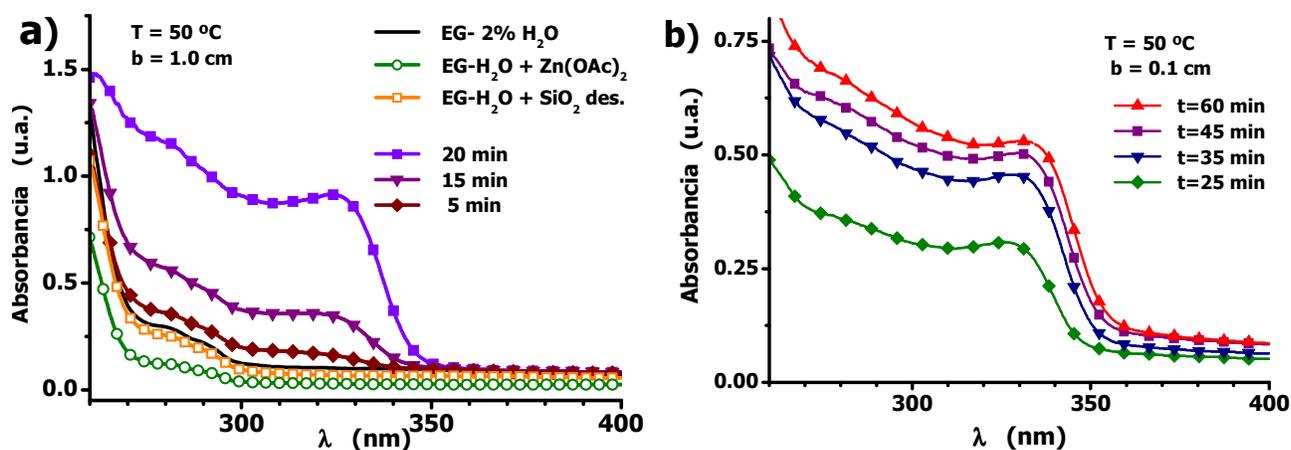


**Figura 4.19.** Estructura del ZnO del tipo wurtzita, también se muestran los parámetros de red y las coordenadas atómicas empleadas para su simulación<sup>[49]</sup>.

### 4.3. Interacción de NPs de ZnO y SiO<sub>2</sub> desagregado.

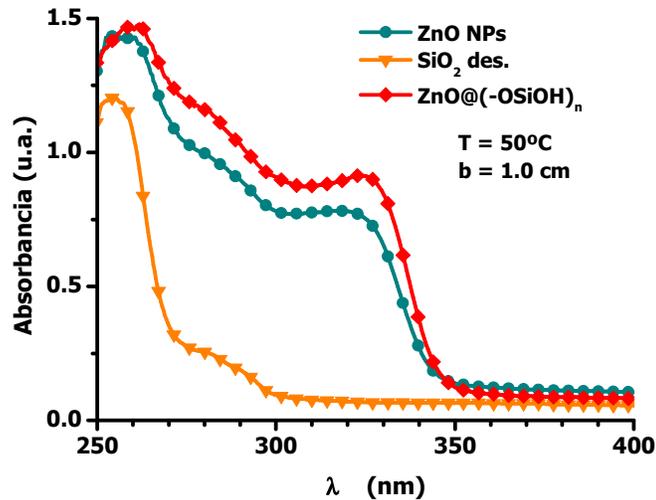
#### 4.3.1 Espectroscopía de Absorción y Emisión en UV – vis.

A continuación se muestran los resultados en espectroscopía de absorción y emisión en la región UV-vis. En la Figura 4.20 se muestran las variaciones en los espectros de absorción de las NPs de ZnO sintetizadas sin recubrir, así como el seguimiento en el tiempo de la interacción del ZnO con el SiO<sub>2</sub> desagregado.



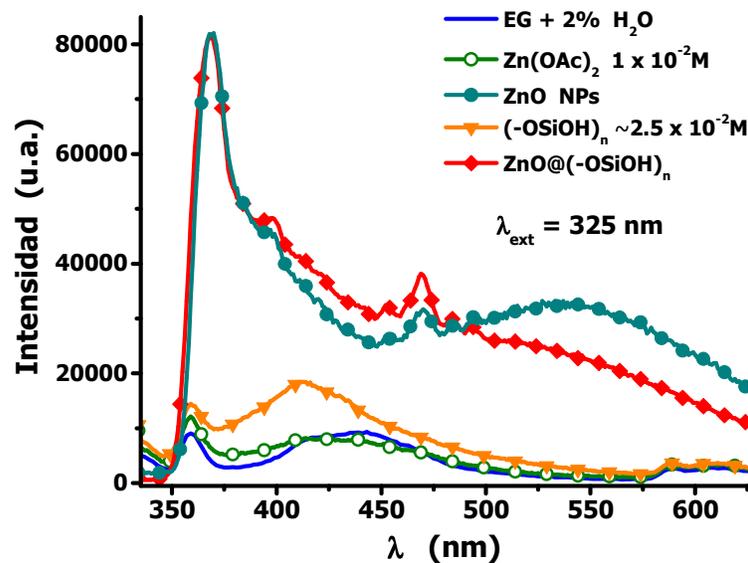
**Figura 4.20.** Variaciones en el tiempo de los espectros de absorción de la disolución de cadenas silanoles y de la sal de partida ( $[Zn(OAc)_2] \cdot 2H_2O$ )  $1 \times 10^{-2} M$  en etilenglicol; se muestra también el seguimiento en el tiempo de la interacción de las cadenas silanoles ( $\sim 2.5 \times 10^{-2} M$ ) con ZnO, el tiempo comienza a contarse después de agregar la sal de Zn. **a)** Empleando una celda de paso óptico de 1.0 cm y **b)** con celda de un paso óptico de 0.1 cm.

Puede observarse que el SiO<sub>2</sub> disgregado no presenta absorción en esta región. Sin embargo, conforme avanza el tiempo, para la interacción ZnO y de  $(-OSiOH)_n$  puede verse claramente el aumento de la absorbancia a alrededor de 325 nm, borde que es característico del ZnO nanoparticulado. En la Figura 4.21 se muestran los espectros de los materiales que intervienen en la interacción.



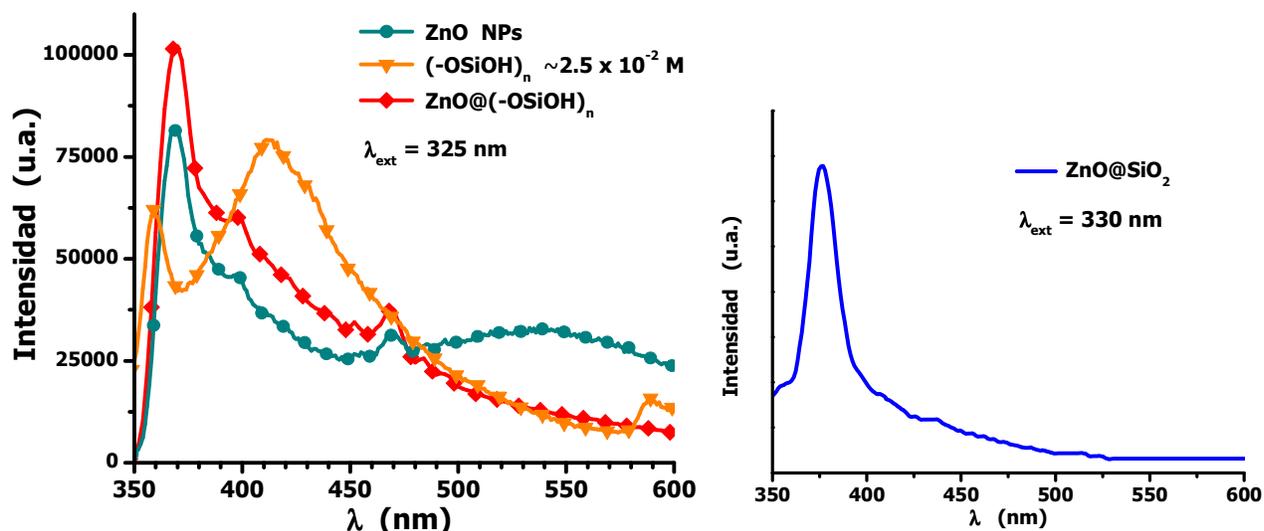
**Figura 4.21.** Variaciones espectrales entre muestras de NPs de ZnO sin recubrir, el  $\text{SiO}_2$  desagregado y  $\text{ZnO@SiO}_2$ ; todos dispersados en etilenglicol, medidos a  $50^\circ\text{C}$  y con una celda de cuarzo con un paso óptico de  $1.0\text{ cm}$ .

Por otra parte, en la Figura 4.22 se muestra la comparación de los espectros obtenidos a partir de la espectroscopía de emisión, tomados con una  $\lambda_{\text{ext}} = 325\text{ nm}$ . En el caso del ZnO, se aprecian sus máximos característicos a  $395\text{ nm}$ ,  $470\text{ nm}$  y  $540\text{ nm}$ , correspondientes a la región azul-verde. Por su parte el  $(-\text{OSiOH})_n$  presenta también un máximo a alrededor de  $410\text{ nm}$ .



**Figura 4.22.** Espectros de emisión de los materiales empleados antes de realizar la interacción.

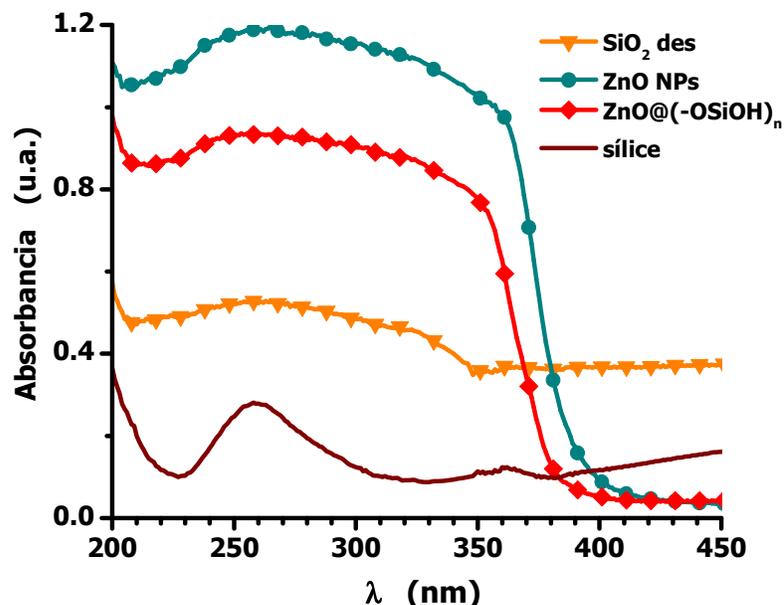
Es importante señalar el cambio en el espectro del compuesto con respecto a sus componentes en forma aislada, ya que a pesar de que mantiene el perfil del espectro del ZnO sin recubrir, el máximo de intensidad a 550 nm prácticamente se abate, lo mismo ocurre con el borde característico del  $(-\text{OSiOH})_n$ , sin embargo como puede verse en la Figura 4.23, el espectro es semejante al reportado por Song y colaboradores <sup>[32]</sup>.



**Figura 4.23.** Espectros de emisión del ZnO formado a partir de  $[\text{Zn}(\text{OAc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $1.0 \times 10^{-2}$  M, óxido de silicio desagregado y del compuesto de  $\text{ZnO@SiO}_2$  obtenido. El gráfico de la derecha muestra el espectro de emisión para el compuesto  $\text{ZnO@SiO}_2$  reportado por Song <sup>[32]</sup>, tomado a temperatura ambiente dispersado en metanol y con una  $\lambda_{\text{ext}}$  de 330 nm.

#### 4.3.2 Espectroscopía de absorción por Reflectancia Difusa

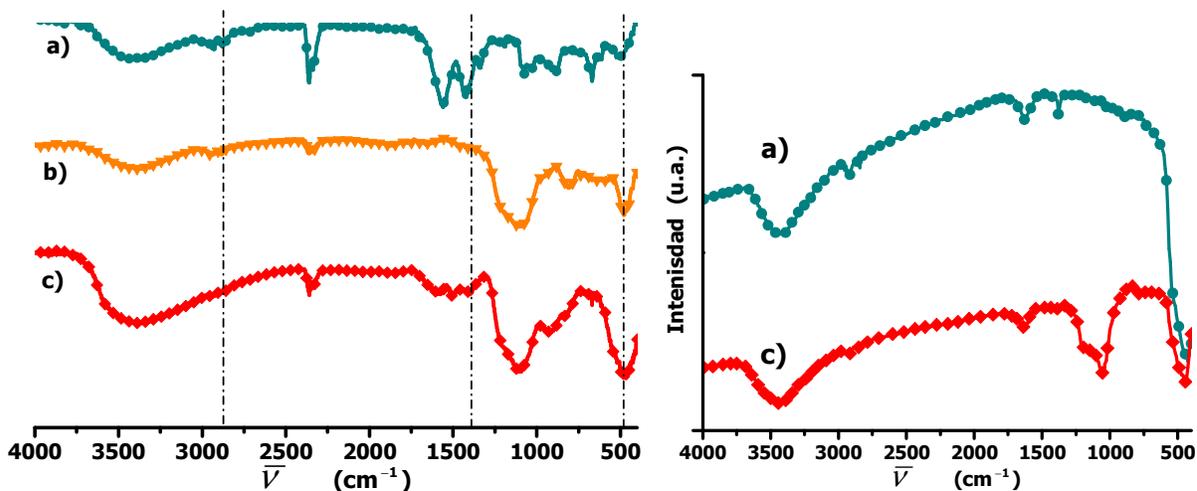
La espectroscopía de absorción electrónica por reflectancia difusa puede utilizarse para el estudio de sólidos, como en este caso, recubiertos. En la Figura 4.24 se muestran los espectros de reflectancia difusa en la región UV-vis de las NPs de ZnO sin recubrir, de la sílice desagregada y del compuesto obtenido. Puede observarse que, aunque la tendencia con respecto al ZnO sin recubrir se mantiene, disminuye la absorbancia del compuesto.



**Figura 4.24.** Comparación de los espectros de absorción electrónica mediante la técnica de reflectancia difusa para el compuesto  $\text{ZnO}@(-\text{OSiOH})_n$  obtenido, así como del ZnO sintetizado y el  $\text{SiO}_2$  disgregado todos los casos se midieron en estado sólido con una celda de NaCl a temperatura ambiente.

### 4.3.3 Espectroscopía de Absorción en el Infrarrojo

Con la ayuda de esta técnica podemos obtener información acerca de la estructura química de la superficie de la muestra, lo cual es importante para poder si tenemos una recubierta de  $(-\text{OSiOH})_n$  sobre las NPs de ZnO.



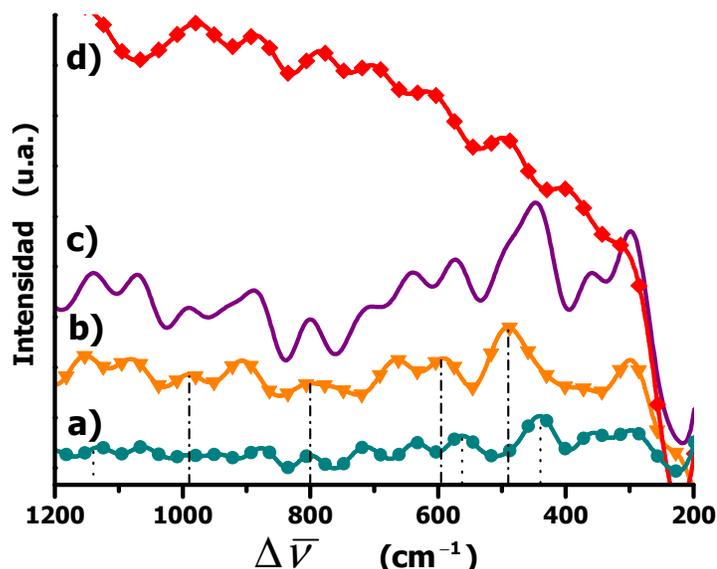
**Figura 4.25.** Comparación de los espectros de absorción en el infrarrojo de **a)** NPs de ZnO sin recubrir, **b)**  $\text{SiO}_2$  desagregado y **c)**  $\text{ZnO}@(-\text{OSiOH})_n$ . A la derecha se muestran los resultados reportados por Li y colaboradores las mediciones se realizaron en polvo con KBr<sup>[8]</sup>.

En la Figura 4.25 se muestran los espectros en el infrarrojo para NPs ZnO desnudas, el SiO<sub>2</sub> desagregado y de NCs de ZnO recubiertos con el (-OSiOH)<sub>n</sub>; se pueden observar picos comunes a los tres espectros alrededor de 440-480 cm<sup>-1</sup>, en el espectro de ZnO-(-OSiOH)<sub>n</sub> (Fig. 4.25c) pueden ser atribuidos a la combinación de la vibración de tensión en el Zn-O y de flexión del grupo Si-O-Si.

Cabe mencionar también que los picos de absorción de 2800-3000 cm<sup>-1</sup> y a 1385 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a los grupos CH, se aprecian más débiles en el espectro de ZnO@(-OSiOH)<sub>n</sub>, que en el espectro de las NPs de ZnO; esto puede interpretarse como un efecto del SiO<sub>2</sub> desagregado sobre estas bandas y que puede confirmar el recubrimiento del ZnO con el SiO<sub>2</sub> desagregado [8].

### 4.3.4 Espectroscopía Raman

En la Figura 4.26 se muestran los espectros Raman del ZnO nanoestructurado, el SiO<sub>2</sub> desagregado y el compósito obtenido (Fig. 4.26c), sin embargo uno de los grandes problemas al efectuar el estudio con esta técnica fue poder identificar las bandas características de cualquiera de los dos materiales debido a que, cómo se esperaba, la muestra presenta una gran cantidad de fluorescencia que 'oculta' las señales Raman.

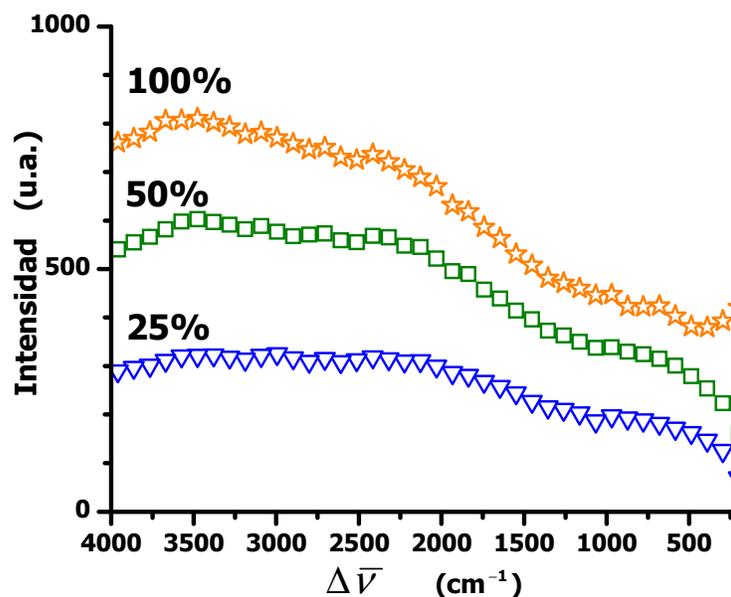


**Figura 4.26.** Comparación de los espectros Raman de **a)** NCs de ZnO, **b)** SiO<sub>2</sub> desagregado, **c)** suma de los espectros de a) y b); **d)** ZnO@(-OSiOH)<sub>n</sub>, todos los espectros fueron medidos con la muestra en polvo a 25% de 100mW del láser.

Como puede observarse, en los espectros Raman del ZnO y (-OSiOH)<sub>n</sub> al igual que en infrarrojo, hay señales que aparecen en desplazamientos Raman similares, la Figura 4.26c se construyó a partir de la suma de los espectros de los materiales en separado, puede verse como las señales se intensifican por la aportación de ambos materiales alrededor de 400 – 450 cm<sup>-1</sup>, y 600 cm<sup>-1</sup>.

Por otra parte en el espectro de la Figura 4.26c fue obtenido a baja potencia del láser (25%) y por ello es posible observar una señal en 400 cm<sup>-1</sup> y 500 cm<sup>-1</sup>; La señal de 497cm<sup>-1</sup> parece ser la combinación de la señal del las cadenas silanoles y la de las ZnO NPs, también se

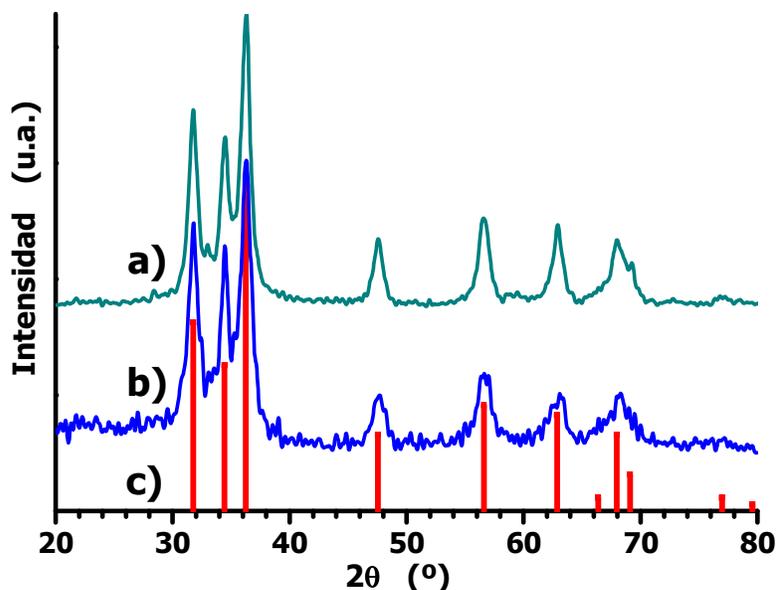
presentan señales a  $980\text{ cm}^{-1}$  y  $786\text{ cm}^{-1}$ , que son cercanas a las características del  $\text{SiO}_2$ . Sin embargo después de  $600\text{ cm}^{-1}$  la identificación se vuelve difícil debido a la fluorescencia de la muestra, de hecho en todas las mediciones se observan tres regiones bien definidas de fluorescencia entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  y  $2500\text{ cm}^{-1}$ , de  $2500\text{ cm}^{-1}$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  y la tercera de  $500\text{ cm}^{-1}$  a  $250\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.27).



**Figura 4.27.** Espectros Raman de una muestra del compuesto  $\text{ZnO}@(-\text{OSiOH})_n$  en polvo a diferentes potencias del láser: 25%, 50% y 100% de 100 mW.

#### 4.3.5 Difracción de Rayos X

En la Figura 4.28 se muestran los difractogramas de las NPs de ZnO así como del compuesto. Puede observarse que las intensidades de los picos de los nanocompuestos son más débiles y anchas que en las NPs de ZnO; además se puede apreciar la señal característica del  $\text{SiO}_2$  a alrededor de  $22^\circ$ , todo lo anterior indica la presencia de  $\text{SiO}_2$  amorfo en el nanocompuesto.



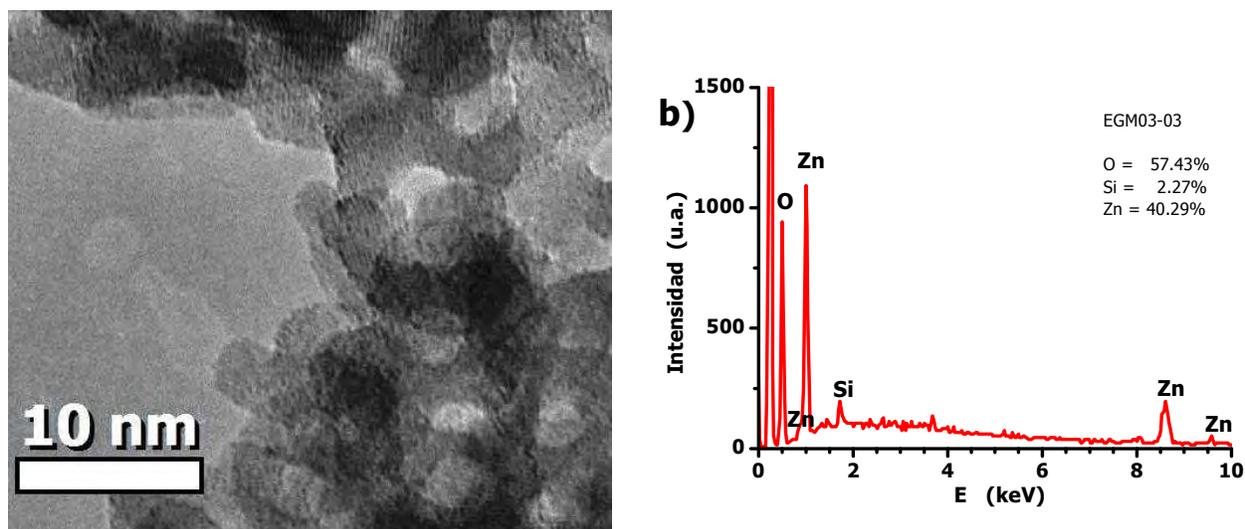
**Figura 4.28.** Comparación de los difractogramas obtenidos para las NPs de ZnO sin recubrir (a), el nanocompuesto ZnO@(-OSiOH)<sub>n</sub>, (b) y las señales esperadas para el ZnO con estructura hexagonal tipo wurtzita (PCPDF # 36-1451).

El resto de las señales que se presentan más allá de 30° pueden atribuirse al ZnO fase wurtzita (PCPDF #36-1451).

### 4.3.6 Microscopía Electrónica

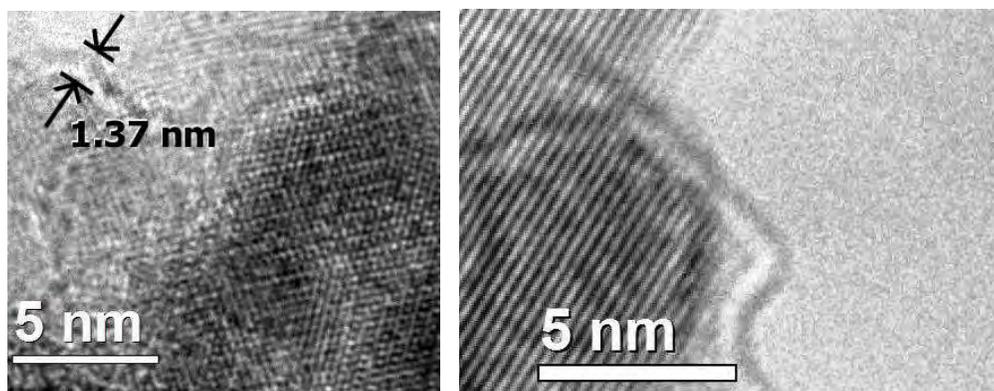
En las siguientes figuras se presentan los resultados observados en microscopía; en el caso de la Figura 4.29a se muestra una micrografía obtenida por TEM donde se distinguen zonas oscuras que develan la presencia de cúmulos de ZnO como se muestra en la ampliación de la figura; también en la parte inferior de la figura se distinguen regiones borrosas que puede ser evidencia de la presencia del (-OSiOH)<sub>n</sub> recubriendo los cúmulos de NPs.

También, en la Figura 4.29b como un análisis EDS que muestra la presencia del Si y O.



**Figura 4.29.** a) Imagen tomada de TEM y b) Espectro de dispersión de energía de rayos X (EDS) del compuesto (ZnO@(-OSiOH)<sub>n</sub>).

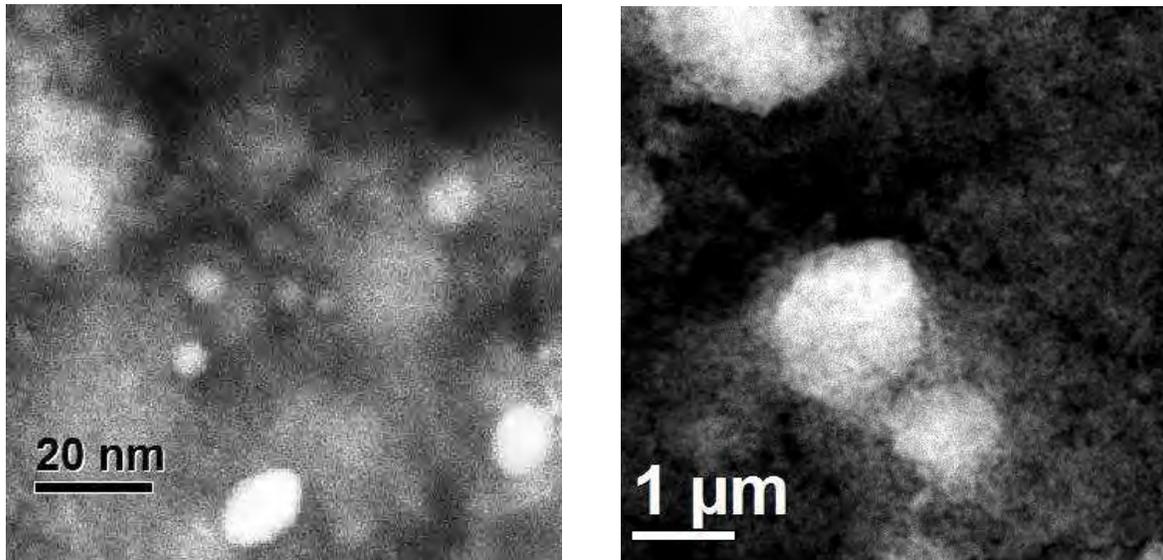
Por otra parte, en la Figura 4.30 se muestran las micrografías obtenidas mediante HR-TEM, en este caso se puede ver aún con mayor claridad la presencia de planos de difracción para los cúmulos de NCs de ZnO, y de igual manera se distinguen regiones amorfas que pueden ser de (-OSiOH)<sub>n</sub> y que parecen recubrir a los cúmulos cristalinos a manera de una capa como se esperaba. Mediciones del grosor de estas manchas realizadas en las micrografías muestran dimensiones variables pero poco mayores a 1 nm.



**Figura 4.30.** Micrografías obtenidas por HR-TEM de una muestra de (ZnO@(-OSiOH)<sub>n</sub>).

Finalmente en la Figura 4.31 se muestra una serie de micrografías obtenidas por microscopía de campo oscuro, en este caso se puede ver el recubrimiento de las NPs de ZnO,

que se distinguen como las marcas más brillantes y contrastantes, con regiones borrosas y menos brillantes que pueden atribuirse a las cadenas silanoles.



**Figura 4.31.** Imagen de contraste z para una muestra del compuesto  $ZnO@(-OSiOH)_n$ ; aquí, al igual que en la micrografía de HR-TEM se puede observar la presencia de las cadenas silanol  $(-OSiOH)_n$  como la región difusa, alrededor del ZnO (puntos blancos más contrastantes en la imagen).

## 5. CONCLUSIONES

- Se ha propuesto una metodología general novedosa, sencilla y con condiciones suaves de reacción para la síntesis de nanopartículas de ZnO, empleando dos glicoles como disolventes.
- Se realizó la caracterización de las NPs de ZnO obtenidas por este método mediante varias espectroscopias y por microscopia de transmisión electrónica; se demostró que las nanoestructuras resultaron con tamaños de partícula relativamente pequeños, y es probable que se deba a las propiedades del etilenglicol, como la viscosidad y la densidad que dificultan los procesos de difusión, evitando así el crecimiento de los cúmulos formados. Por lo que el etilenglicol resulta un buen disolvente para efectuar la síntesis de ZnO, así como su interacción con el SiO<sub>2</sub> desagregado.
- Por otra parte, se estudió también la interacción entre NPs de ZnO y las cadenas silanoles provenientes de la desagregación del SiO<sub>2</sub>, obteniendo así nanocompósitos (ZnO@(-OSiOH)<sub>n</sub>); y aunque al parecer el recubrimiento es no homogéneo es posible afirmar que ambos materiales permanecen juntos y que además, su respuesta óptica se ve modificada debido a la interacción entre ellos.
- Por lo anterior, en este trabajo de tesis se ha presentado un método alternativo, sencillo y de bajo costo para la obtención de nanopartículas núcleo-coraza con dos materiales que poseen propiedades con potenciales aplicaciones.

En el presente trabajo se propone una metodología con la que se ha podido obtener y caracterizar exitosamente nanopartículas de ZnO recubiertas de SiO<sub>2</sub> disgregado.

### Perspectivas

- Puede extenderse el uso de esta metodología para el recubrimiento de otros nanomateriales con SiO<sub>2</sub> desagregado.

- 
- Puede explorarse también la desagregación y uso de otras fuentes ricas en  $\text{SiO}_2$  como otros tipos de sílices e incluso la ceniza de la cascarilla de arroz.
  - Estudiar más a fondo el proceso de desagregación de la sílice para controlar la concentración de  $(-\text{OSiOH})_n$ , y de esta forma también controlar la uniformidad del recubrimiento obtenido.
-

## 6. REFERENCIAS

1. Templeton, A. C. ; Wuelfing, W.P. ; Murray R. W. 'Monolayer-Protected Cluster Molecules'. *Account. Chemical Research*. **2000**, 33, 27.
2. Cámara Minera de México. Informes de los grupos. Minerales no ferrosos. <http://www.camimex.org.mx/>. (visitada en octubre de 2010)
3. INEGI, Estadísticas económicas. Industria minerometalúrgica. 2009. 2. INEGI. <http://www.inegi.org.mx/inegi/default.aspx> (visitada en febrero de 2010)
4. Rodríguez-Gattorno, G.; Santiago-Jacinto, P.; Rendón, L.; Németh, J.; Dékány, I.; Díaz, D. 'Novel Synthesis Pathway of ZnO Nanoparticles from the Spontaneous Hydrolysis of Zinc Carboxylate Salts'. *Journal of Physical Chemistry B*. **2003**, 107, 12597.
5. Han K.; Zhao, Z.; Xiang, Z.; Wang, C.; Zhang, J.; Yang, B. 'The sol-gel preparation of ZnO/silica core-shell composites and hollow silica structure'. *Materials Letters*. **2007**, 61, 363.
6. Zhao J.; Wu, L.; Zhi, J. 'Fabrication of micropatterned ZnO/SiO<sub>2</sub> core/shell nanorod arrays on a nanocrystalline diamond film and their application to DNA hybridization detection'. *Journal of Materials Chemistry*. **2008**, 18, 2459.
7. Xu, X.; Wang, J.; Yang, C.; Wu, H.; Yang, F. 'Sol-gel formation of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites: Effects of different iron raw material'. *Journal of Alloys and Compounds*. **2009**, 468, 414.
8. Li, F.; Huang, X.; Jiang, Y.; Liu, L.; Li, Z. 'Synthesis and characterization of ZnO/SiO<sub>2</sub> core/shell nanocomposites and hollow SiO<sub>2</sub> nanostructures'. *Materials Research Bulletin*. **2009**, 44, 437.
9. Poole, P. Charles and Frank Owens. Introduction to nanotechnology. Wiley. EUA. 2003.
10. (a) Weller H. 'Coloidal Semiconductor Q- Particles: Chemistry in the transition region between solid state and molecules'. *Angewandte Chemie International*. **1993**, 32, 41. (b) Kittel. Charles. Introducción a la física del estado sólido. 3ª ed. Reverté. México. 1995.
11. Moscoso, Moreno C. A., *et al.* 'The binding energy of light excitons in spherical quantum dots under hydrostatic pressure'. *Revista Mexicana de Física*. **2007**, 53, 189.
12. Myers, Drew. Surfaces, interfaces, and colloids. Principles and applications. VCH Publishers. EUA. 1991.
13. Castellan, W. Gilbert. Fisicoquímica. 2ª ed. Pearson Education. México. 1987.
14. Pedrero, Sanz. P. Fisicoquímica para farmacia y biología. Ediciones científicas y técnicas, Masson-Salvat. España. 1992.
15. Rayner, Canham. Geoff. Química inorgánica descriptiva. 2ª ed. Prentice Hall. México 2000.
16. Horton, H. Robert. *et al.* Principios de bioquímica. 4ª ed. Pearson Education. México. 2008.

17. Özgür, Ü.; Alivov, Y.I.; Teke, L.A.; Reshchikov, M.A.; Dogan, S.; Avrutin, V.; Cho, S.J.; Morkoç, H. 'A comprehensive review of ZnO materials and devices'. *Journal of Applied Physics*. **2005**, 98, 041301.
18. (a) Lynch, C.T. *Handbook of Materials Science*. CRC Press, Inc. 1998. Vols. I-III. (b) Chang, R. *Química*. 6ed. Mc Graw Hill. México. 1999. (c) KIRK-OTHMER. Encyclopedia of chemical technology. 5th ed. Vol 26 págs 605-621. (d) Zinc compounds. *Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry*. Ed. Wiley. EUA. Vol. A-20. 637
19. Villasenor, J.; Mansilla, H. D. 'Effect of temperature on kraft black liquor degradation by ZnO-photoassisted catalysis'. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*. **1996**, 93, 205.
20. Kwang-Jea Kim y John VanderKooi, Struktol Company. 'Effect of zinc soap on TESPT and TESPDP treated silica compounds on processing and silica dispersion in polyisoprene rubber'. *Rubber World Magazine*. August **2002**, 39.
21. Velasco-Arias, D.; Díaz, D.; Santiago-Jacinto, P.; Rodríguez-Gattorno, G.; Vázquez, A.; Castillo, S. E. 'Direct Interaction of Colloidal Nanostructured ZnO and SnO<sub>2</sub> with NO and SO<sub>2</sub>'. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **2008**, 8, 6389.
22. Cae, Y.; Hu, P.; Pan, W.; Huang, Y.; Jia, D. 'Methanal and xylene sensors based on ZnO nanoparticles and nanorods prepared by room-temperature solid-state chemical reaction'. *Sensors and Actuators B*. **2008**, 134, 462.
23. Rodríguez, Gattorno. Geonel. Síntesis, caracterización y aplicaciones de nanocristales de materiales semiconductores y metálicos, obtenidos a partir de dispersiones coloidales. Tesis de Doctorado. Posgrado en Ciencias Químicas. Facultad de Química, UNAM. 2004.
24. Díaz, D.; Osorio, G.; Velasco, D.; Ruiz, V. F.; García, H.; Patakfalvi, R.; Ortíz, L. Interactions of Cu<sub>2</sub>O, SnO<sub>2</sub>, ZnO nanoparticles with different molecular species en 2<sup>nd</sup> Mexican Workshop on nanostructured materials. Puebla, México 2007.
25. Senthilkumar, K.; Senthilkumar, O.; Yamauchi, K.; Sato, M.; Morito, S.; Ohba, T.; Nakamura, M.; Fujita, Y. 'Preparation of ZnO nanoparticles for bio-imaging applications'. *Physica Status Solidi B*. **2009**, 4, 246.
26. Chang, M.; Cao, X. L.; Zeng, H.; Zhang, L. 'Enhancement of the ultraviolet emission of ZnO nanostructures by polyaniline modification'. *Chemical Physics Letters*. **2007**, 446, 370.
27. Bouropoulos, N.; Psarras, G.C.; Moustakas, N.; Chrissanthopoulos, A.; Baskoutas, S. 'Optical and dielectric properties of ZnO-PVA nanocomposites'. *Physica Status Solidi A*. **2008**, 205, 2033.
28. Meulenkamp, E. 'Synthesis and growth of ZnO nanoparticles'. *Journal of Physical Chemistry B*. **1998**, 102, 5566.
29. Murray, C. B.; Kagan, C. R. 'Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies'. *Annual Review of Materials Science*. **2000**, 30, 545.

30. Hu, Z.; Escamilla D. J.; Heredia, B. E.; Oskam, G.; Searson, P. C. 'Synthesis of ZnO Nanoparticles in 2-propanol by Reaction with Water'. *Journal of Physical Chemistry B*. **2005**, 109, 11209.
31. Li H.; Daniel, D. R.; Maye, M. M.; Zhong, C. 'Core-Shell Nanostructured Nanoparticle Films as Chemically Sensitive Interfaces'. *Analytical Chemistry*. **2001**, 73, 4441.
32. Song, Y.; Cao, X.; Guo, Y.; Chen, P.; Zhao, Q.; Shen, G. 'Fabrication of Mesoporous CdTe/ZnO@SiO<sub>2</sub> Core/Shell Nanostructures with Tunable Dual Emission and Ultrasensitive Fluorescence Response to Metal Ions'. *Chemistry of Materials*. **2009**, 21, 68.
33. Silica. *Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology*. 5<sup>th</sup> ed. Wiley. EUA. Vol. 21. 977-1029.
34. Sánchez, N. A.; Pacheco, G.; Pérez, P.; Armendariz, H.; Guzmán, M. L.; Saniger, J.; Fripiat, J. 'Mesoporous silica from rice hull ash'. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. **2007**, 82, 614.
35. (a) Pacheco-Malagón, G.; Pérez, P.; Sánchez, N.A.; Guzmán, M.L.; López, C.; Saniger, J.; Hernández, F.; Fripiat, J. 'Local Order in Depolymerized silicate lattices'. *Journal of Inorganic Chemistry*. **2005**, 44, 23. (b) Pacheco-Malagón, G.; Pérez, P.; Sánchez, N.A.; Guzmán, M.L.; López, C.; Saniger, J.; Hernández, F.; Fripiat, J. 'Crystallization of zeolites from organo-silicic colloids'. *Journal of Inorganic Chemistry*. **2006**, 45, 8.
36. Fessenden, J. Ralph y Joan Fessenden. *Química Orgánica*. 2<sup>a</sup> ed. Iberoamericana. México. 1983.
37. Glycerol. *Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology*. 5<sup>th</sup> ed. Wiley. EUA. Vol. 120. 644.
38. Michael McCoy. *Glycerin gambit. Chemical and Engineering News*. ACS. **2009**, 87, 22
39. (a) Reichardt, C. *Monographs in Modern Chemistry vol. 3: Solvent effects in Organic Chemistry*. 3<sup>rd</sup> ed. Wiley-VCH. Alemania. 2003. (b) Ballinger, P., and Long, F.A. 'Acid Ionization Constants of alcohols II. Acidities of some substituted methanols and related compounds'. *Journal of the American Chemical Society*. **1960**. 82. 795. (c) *Perry Chemical Engineers Handbook*. Vol.3. 5<sup>a</sup> ed. Mc Graw Hill. EUA. 1973. (d) Daubert, T. E. and R. Pamer. *Physical and thermodynamic properties of pure chemicals*. Vol. 2. Hemisphere publishing. EUA. 1991. (e) Felder, M. Richard y Ronald Rousseau. *Principios elementales de los procesos químicos*. 3<sup>a</sup> ed. Limusa-Wiley. México. 2005.
40. Rodríguez Gattorno, G.; Soberanis, O.E.; Oskman, Gerko. 210th ECS Meeting, Abstract #1734. *Nucleation and Growth of ZnO nanoparticles in alcohols. Force-hydrolysis vs self-hydrolysis*. ECS.
41. Vempati, R. K.; Borade, R.; Hegde, R. S.; Komarneni, S. 'Template free ZSM-5 from siliceous rice hull ash with varying C contents'. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2006**, 93, 134.
42. (a) Galeener Frank. 'Raman and ESR studies of the thermal history of amorphous SiO<sub>2</sub>'. *Journal of non-crystalline solids*. **1985**, 71, 373. (b) Humbert, B., *et al.* 'Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopic Study of Silica Surfaces', En: Bergna, Horacio y William Roberts (eds). *Colloidal Silica: Fundamentals and applications*. CRC. EUA. 2006. 294-310. (c) Ivanda, M., *et al.* 'Raman spectroscopy on SiO<sub>2</sub> glasses sintered from nanosized particles'. *Journal of non-crystalline solids*. **2003**, 322, 46.

43. Feng, L.; Liu, A.; Liu, M.; Ma, Y.; Wei, J.; Man, B. 'Synthesis, characterization and optical properties of flower-like ZnO nanorods by non-catalytic thermal evaporation'. *Journal of Alloys and Compounds*. **2010**, 492, 427.
44. RASMIN Web: <http://riodb.ibase.aist.go.jp/rasmin/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, visitada en junio de 2010)
45. Lange's Handbook of chemistry. 16th ed. Mc Graw Hill. USA. 2005.
46. Yahia S.B.; Znaidi, L.; Kanaev, A.; Petitet, J. P. 'Raman study of oriented ZnO thin films deposited by sol-gel method'. *Spectrochimica Acta Part A*. **2008**, 71, 1234.
47. (a) Decremps, F.; Pellicer, J.; Saitta, A. M.; Chervin, J.C.; Polian, A. 'High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO'. *Physical Review B*. **2002**, 65, 092101. (b) Johnson, M.K., et al. 'Vibrational spectra of carboxylato complexes—I. Infrared and Raman spectra of beryllium (II) acetate and formate and of zinc (II) acetate and zinc (II) acetate dihydrate'. *Spectrochimica Acta Part A*. **1981**, 37, 899.
48. Jing, L.; Xu, Z.; Sun, X.; Shang, J.; Cai, W. 'The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles'. *Applied Surface Science*. **2001**, 180, 308.
49. Albertsson, J.; Abrahams, S.C. 'Atomic displacement, anharmonic thermal vibration, expansivity and pyroelectric coefficient thermal dependences in ZnO'. *Acta Crystallographica B*. **1989**, 45, 34.
50. (a) Skoog, Douglas, et al. Principios de análisis instrumental. 5a ed. Mc Graw Hill. España. 2001. (b) Blitz, Jonathan. En Mirabella, M. Francis (ed). Modern techniques in applied molecular spectroscopy. Wiley. EUA. 1998. (c) Pavla, L. Donald. Introduction to spectroscopy. 4th ed. Brooks /Cole. EUA. 2009. (d) Nakamoto, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. 6<sup>th</sup> ed. Wiley. EUA. 1996. (f) Cullity, B. D. Elements of X-Ray diffraction. Adison Wesley. EUA. 1956.

## ANEXOS

### 1. Espectroscopía de absorción UV-vis

La absorción de radiación UV-vis por una especie se puede considerar como dos etapas. En la primera, ocurre una promoción de un electrón de valencia desde un estado basal hasta un estado excitado, llevando así a la formación de una especie excitada que sufre la segunda etapa, un proceso de relajación que, generalmente conlleva conversión de la energía de excitación en calor.

Dependiendo la naturaleza de la especie absorbente, la energía necesaria para llevar a cabo esta transición electrónica será diferente. De esta forma la absorción de radiación electromagnética es más intensa cuanto mayor sea la diferencia energética entre el estado basal y el excitado <sup>[50a]</sup>.

#### 1.1 Reflectancia difusa

La reflexión de la radiación puede ser de cuatro tipos: especular, difusa, interna y total atenuada. La reflexión especular se observa cuando el medio reflectante es una superficie uniformemente pulida.

Por otra parte, la reflexión difusa es un proceso en el que un haz de luz que incide sobre la superficie de un material no metálico rebota en todas direcciones debido a la rugosidad de su superficie, así como a las distintas reflexiones que efectúan las irregularidades internas del material. La forma exacta de la reflexión depende de la estructura del material.

Este fenómeno es comúnmente utilizado en espectroscopías en las regiones UV-vis, IR cercano e IR medio. Este tipo de técnica permite la obtención de un espectro de muestras sólidas con un mínimo de preparación.

Si la muestra a analizar no es brillante, y por alguna razón no es sensible a otras técnicas (como transmisión), la reflectancia difusa es una buena alternativa <sup>[50b]</sup>.

### 2. Espectroscopía de Emisión

Esta técnica consiste en la medición de la emisión que se produce cuando una especie es, primero excitada hacia niveles energéticos mayores, debida a la absorción de radiación electromagnética. Las colisiones con otras moléculas hacen que la molécula excitada pierda energía vibracional hasta que alcanza el estado vibracional más bajo dentro del estado excitado.

La molécula entonces regresa a un estado basal, emitiendo un fotón en el proceso. Debido a que las moléculas pueden caer en alguno de los distintos niveles, los fotones emitidos tendrán entonces diferentes energías y así, analizando las diferentes frecuencias de la luz emitida junto con sus intensidades relativas, se puede efectuar un análisis cualitativo de la muestra <sup>[50a]</sup>.

### 3. Espectroscopía de absorción en el IR

La absorción de radiación infrarroja es, como en otros casos un proceso cuantizado. De esta forma una molécula absorbe únicamente en ciertas frecuencias. Este rango abarca las frecuencias vibracionales de estiramiento y torsión de los enlaces <sup>[50c]</sup>.

La espectroscopía de absorción en la región del infrarrojo es una técnica utilizada para identificar a la mayoría de los grupos funcionales presentes en un compuesto. La identificación de estos grupos depende en gran medida de la cantidad de radiación infrarroja absorbida y de la frecuencia característica a la que cada grupo absorbe. La radiación del infrarrojo medio es lo suficientemente energética como para excitar las vibraciones moleculares. La longitud de onda de cada banda de absorción infrarroja es característica de un tipo específico de enlace, por lo que esta espectroscopía es de gran utilidad para el análisis cualitativo de compuestos orgánicos y organometálicos <sup>[50d]</sup>.

### 4. Espectroscopía Raman

Cuando un haz de radiación pasa a través de un medio transparente, una fracción de este haz incidente se dispersa en todas direcciones. La longitud de onda de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas, es diferente de la longitud de onda del haz incidente y, además, que estos desplazamientos de longitud de onda dependen también de la estructura química de dichas moléculas, responsables de la dispersión. A este fenómeno se le conoce como dispersión Raman <sup>[50e]</sup>.

La espectroscopía Raman resulta de la medición de la longitud de onda y la intensidad de esta dispersión inelástica de la luz en las moléculas. El mecanismo de la dispersión Raman es diferente a la absorción infrarroja, sin embargo las espectroscopías Raman e IR ofrecen información complementaria para el análisis cualitativo, sobre todo en la identificación de grupos funcionales.

Un espectro Raman surge de la absorción de luz monocromática por parte de una muestra, antes de que sea emitida como luz dispersada <sup>[50d]</sup>.

### 5. Difracción de Rayos X

Al igual que otros tipos de radiación, la interacción entre el componente eléctrico de los rayos X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados en el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación a esto se le denomina difracción <sup>[50a]</sup>.

Dado que, al menos en principio, cada material cristalino tiene un patrón de difracción único, el estudio de los patrones de difracción de una fase desconocida, ofrece una poderosa herramienta para el análisis cualitativo y de la identificación de fases <sup>[50f]</sup>.

## 6. Espectroscopía dispersiva de energía de rayos X

Es una técnica utilizada para el análisis elemental de una muestra. Es una variante de la espectroscopía de fluorescencia de rayos X, la cual estudia los rayos X emitidos por la muestra cuando es bombardeada con partículas cargadas. La caracterización de los elementos es posible debido a que en principio cada elemento tiene una estructura atómica única, por lo que los rayos X emitidos son característicos de cada estructura atómica, diferenciando así un elemento de otro.

Para generar esta emisión de rayos X de una muestra, se bombardea con un haz de partículas cargadas, o con un haz de rayos X. Este haz incidente puede excitar un electrón en una capa interna de electrones, expulsando un electrón hacia una capa superior y generando un hueco en la capa interna. Este hueco es llenado por un electrón procedente de alguna capa superior, y la diferencia de energía entre las capas involucradas puede ser liberada como rayos X <sup>[50a]</sup>.

## 7. Microscopía electrónica de transmisión

Un haz de electrones no sólo ofrece información cristalográfica de la superficie de un material, sino que puede, también ser utilizado para producir imágenes de la superficie. En un microscopio electrónico de transmisión, los electrones provenientes de una fuente entran en la muestra, son dispersados en la media en la que pasan a través de ella, y éstos se enfocan, amplifican y finalmente producen la imagen deseada de la superficie de la muestra.

La microscopía es una herramienta muy poderosa al momento de visualizar muestras muy pequeñas ya que es capaz de mostrar imágenes con gran resolución. Permite también examinar a gran detalle imágenes de incluso una columna de átomos <sup>[9]</sup>.